

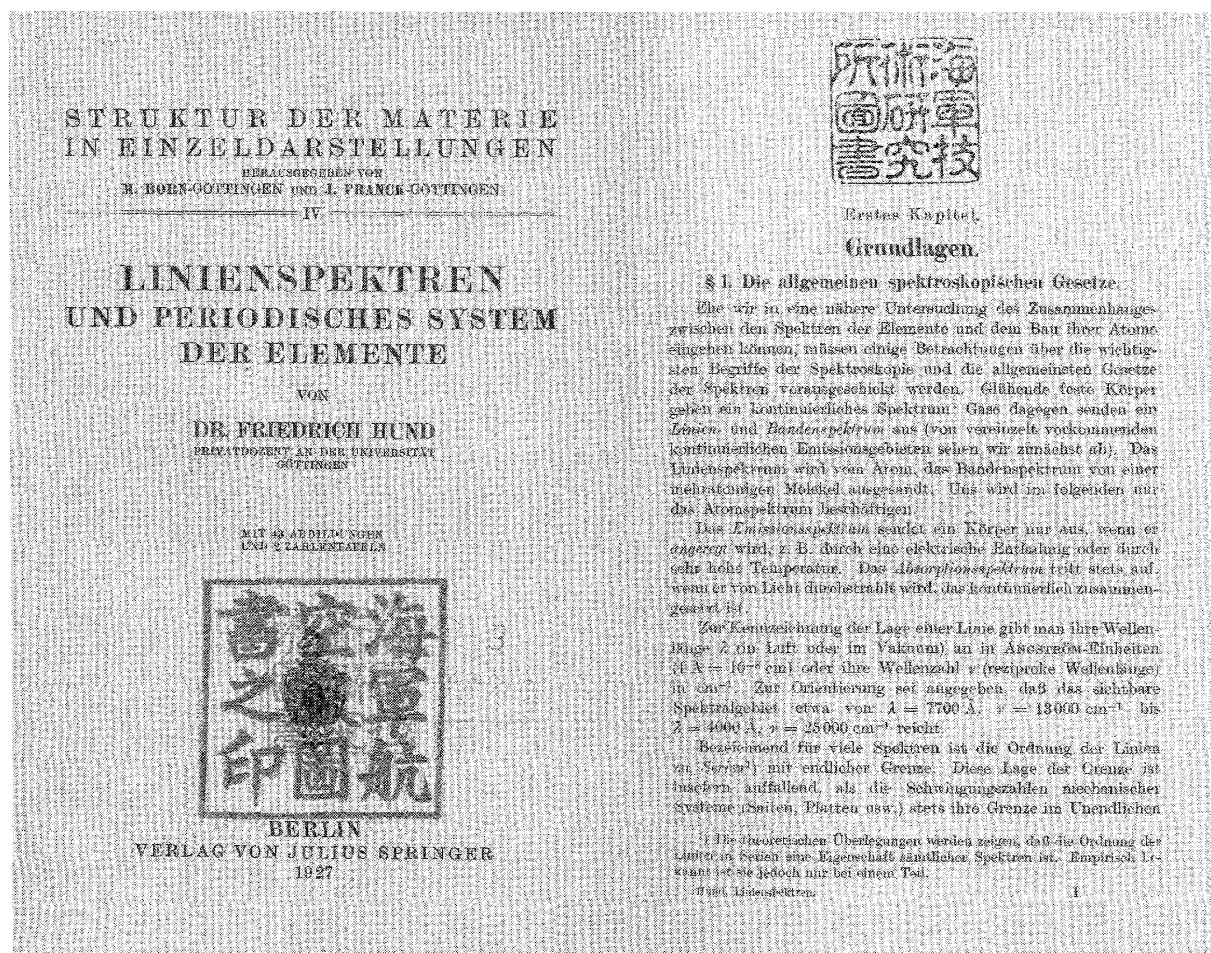
Title	フント経験則の解釈：模型からab initioへ戦略を転換する 起点
Author(s)	安原, 洋; 小山田, 隆行; 本郷, 研太; 丸山, 洋平
Citation	物性研究 (2009), 92(5-6): 438-493
Issue Date	2009-08-20
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/169144">http://hdl.handle.net/2433/169144</a>
Right	
Type	Departmental Bulletin Paper
Textversion	publisher

## フント 経験則の解釈 \*

— 模型から *ab initio* へ戦略を転換する起点 —

安原 洋<sup>1)</sup>、小山田隆行<sup>1)</sup>、本郷研太<sup>2)</sup>、丸山洋平<sup>3)</sup>

(2009 年 7 月 13 日受理)



左は 1927 年にシュプリンガー社から出版されたフントの著作の内表紙。右はその第 1 章の冒頭の部分。  
昭和 7 年 (1932) 当時の海軍技術研究所の航空廠がこの本を蔵書として購入したのは興味深い。

\*本稿は、編集部の方から特にお願いして執筆していただいた記事である。

- 1) 東北大学金属材料研究所 川添研究室 E-mail: yasuhara@imr.edu, oyamadat@imr.edu
- 2) ハーバード大学 E-mail: hongo@imr.edu
- 3) 旭化成株式会社 E-mail: youhei@imr.edu

## 序章 シュレーディンガー方程式の定常状態解についての 必要条件、ヴィリアル定理の物理的意義

1929年ディラックは、非相対論的量子力学の範疇で取り扱い得る、原子分子そして固体などの物質の発現する多彩な物理的・化学的諸性質は全て、静的クーロン力を通じて相互作用する原子核と電子の集合を表わす基本的ハミルトニアン  $\hat{H}(=\hat{T}+\hat{V})$  によって統一的に記述されると推断した。この還元主義に疑義はない。即ち物質科学は究極的にはシュレーディンガー方程式  $\hat{H}\Phi = E\Phi$  の多体論的研究に帰着する。その定常状態解 ( $E < 0$ ) の理論的研究において認識すべきは、多体波動関数  $\Phi$  に課される付帯条件、パウリの排他原理の順守に加えて、全運動エネルギー演算子  $\hat{T}$  と全クーロン相互作用演算子  $\hat{V}$  のそれぞれの空間的スケール性に由来するヴィリアル定理の順守が必要条件となっていることである。序章では、物質設計に向かって第一原理研究を本格的に推進させるに際して、シュレーディンガー方程式の定常状態解についての必要条件、すなわち物質の安定化の仕方についての一意性を含意するヴィリアル定理を指導原理として順守することの重要性を強調する。この定理の物理的意義に照らして、簡単な模型や近似に依存する様々な伝統的考えの誤謬を批判する。続く各章では、原子分子の安定性についてのフント経験則の正しい解釈に到達するには、ヴィリアル定理を高精度で順守する評価法が必須である状況が詳述される。フント則は、交換エネルギーの利得ではなく、唯一負の主要エネルギー項、原子核電子間クーロン引力エネルギーの低下に起因するという正しい解釈は  $\hat{H}$  から出発する物質科学の演繹的研究の端緒を開くものと期待される。

原子核と電子から成る物質の定常状態は、それらの間に働くクーロン引力がクーロン斥力に勝る状況の下で量子力学に則して形成された空間的に全体としてまとまった集合体を指す。それはシュレーディンガー方程式  $\hat{H}\Phi = E\Phi$  の負のエネルギー解 ( $E < 0$ ) として定義される。ここで  $\Phi$  は原子核と電子の位置およびスピン座標で表示される集合体の多体波動関数である<sup>\*1</sup>。

<sup>\*1</sup> 本稿は原子核のスピンをあからさまに記述しない。ここで、スピンと量子統計に関する初歩的な事項をヘリウム原子を例にとりて簡単に述べておこう。原子番号2のヘリウム原子には天然の安定な同位元素として  $^4\text{He}$  と  $^3\text{He}$  が存在する。 $^3\text{He}$  の存在比率は  $1.3 \times 10^{-4}$  で極めて僅かである。ヘリウム原子核は含まれる中性子の偶奇数によってボーズ粒子にもフェルミ粒子にもなる。それによって原子核の量子統計性が異なってくる。すなわち多体波動関数  $\Phi$  は、関与する原子核のスピンが整数のボーズ粒子あるいはスピンが半整数のフェルミ粒子かによって原子核の位置およびスピン座標の同時交換に対して、それぞれ対称的あるいは反対称的になる。ヘリウムは全原子中で最安定である。つまりヘリウム原子間に働く有効相互作用は最も弱い。原子の内部自由度が励起に関与しない程度に十分な低温において  $^4\text{He}$ 、 $^3\text{He}$  の集合体はそれぞれ複合ボーズ、複合フェ

電子に備わった内部自由度、電子スピン角運動量は量子論の相対論との無矛盾性に根源をもつ概念である。任意の2電子についての位置およびスピン座標の同時交換に対して $\Phi$ に課せられる反対称性の要請、パウリの排他原理はその起源を辿れば回転に対する不変性とローレンツ変換に対する不変性(相対論の対称性)に由来する。基本的ハミルトニアン $\hat{H}$ の表式は電子スピンに関与しない。しかし多体波動関数 $\Phi$ は原子核、電子あるいはそれらから成る安定な複合粒子、例えば ${}^4\text{He}$ ,  ${}^3\text{He}$ の量子統計性を反映した対称性を示す。

基本的ハミルトニアン $\hat{H}$ は全運動エネルギー演算子 $\hat{T}(=\hat{T}_n+\hat{T}_e)$ と全クーロン相互作用演算子 $\hat{V}(=\hat{V}_{en}+\hat{V}_{ee}+\hat{V}_{nn})$ から成る。添字 $n, e$ は各々原子核、電子を指す。ここで $\hat{T}_n, \hat{T}_e$ はそれぞれ原子核と電子の運動エネルギー演算子、 $\hat{V}_{en}, \hat{V}_{ee}, \hat{V}_{nn}$ はそれぞれ原子核電子間、電子間、そして原子核間に働くクーロン相互作用演算子を表わす。シュレーディンガー方程式の定常状態解 $\Phi$ とそのエネルギー固有値 $E(<0)$ の決定において主導権を握るのは全ての演算子の中で唯一負で最大絶対値の期待値をもつ $\hat{V}_{en}$ である。

演算子 $\hat{T}$ は原子核および電子の位置座標について逆2乗、 $\hat{V}$ は逆1乗形式である。この $\hat{H}(=\hat{T}+\hat{V})$ の根幹的属性つまり空間的スケールリング性から、シュレーディンガー方程式の定常状態エネルギー $E(=T+V<0)$ を構成する全運動エネルギー $T$ と全クーロン相互作用エネルギー $V$ は相互に独立ではなく、ヴィリアル定理 $2T+V=0$ の関係にあることが導かれる<sup>\*2</sup>。従って $E=-T=V/2<0$ となる。

ルミ粒子から成る多体系と見なされる。これらの特別に安定な複合粒子から成る多体系の研究では、クーロン相互作用が直接働くわけではないので、以下で論ずるヴィリアル定理を高精度で順守する必要性はむしろ低い。

<sup>\*2</sup> 電子、原子核の位置座標 $\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}$ によって表わされる演算子 $\hat{T}, \hat{V}$ は、スケール因子 $\lambda$ について、 $\hat{T}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \lambda^2 \hat{T}(\{\lambda \mathbf{r}_i\}, \{\lambda \mathbf{R}_\alpha\})$ ,  $\hat{V}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\}) = \lambda \hat{V}(\{\lambda \mathbf{r}_i\}, \{\lambda \mathbf{R}_\alpha\})$ という性質をもつ。演算子 $\hat{T}, \hat{V}$ のスケールリング性を考慮して、 $\hat{H}\Phi = E\Phi$ の定常状態解( $E<0$ )の多体波動関数 $\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\})$ において $\{\mathbf{r}_i\} \rightarrow \{\lambda \mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_\alpha\} \rightarrow \{\lambda \mathbf{R}_\alpha\}$ のようにスケール変換を行なった後、再規格化した波動関数 $\Phi(\{\lambda \mathbf{r}_i\}, \{\lambda \mathbf{R}_\alpha\})/[\langle\Phi|\Phi\rangle]^{1/2}$ について改めて $\hat{H}(=\hat{T}+\hat{V})$ の期待値を評価すれば、 $E(\lambda) = \langle\Phi|\hat{T}+\hat{V}|\Phi\rangle/\langle\Phi|\Phi\rangle = \lambda^2 T + \lambda V$ となる。変分から $E(\lambda)$ は $\lambda=1$ で最小値を取る所以でヴィリアル定理 $2T+V=0$ が導かれる。水素原子についてのシュレーディンガー方程式は量子力学の教科書の冒頭で通常述べられる。しかし、その定常状態解、1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3dなどの原子軌道がヴィリアル定理に従う事実について触れる教科書は少ない。水素原子について定理を確かめることは大学生にとって格好な練習問題である。

ヴィリアル定理はまた、ヴィリアル演算子あるいはスケール変換演算子

$$\hat{G} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} -i\hbar(\mathbf{R}_{\alpha} \nabla_{\alpha} + \nabla_{\alpha} \mathbf{R}_{\alpha}) + \frac{1}{2} \sum_i -i\hbar(\mathbf{r}_i \nabla_i + \nabla_i \mathbf{r}_i) \quad (1)$$

と $\hat{H}$ の交換関係の定常状態についての期待値から導かれる。

$$\frac{1}{i\hbar} [\hat{G}, \hat{H}] = 2\hat{T} + \hat{V} \quad (2)$$

方程式  $\hat{H}\Phi = E\Phi$  と変分原理  $\delta E[\Phi]/\delta\Phi = 0$  の同値性から明らかなように、ヴィリアル定理を順守する計算を実行するには、 $\hat{H}$  の根幹的属性を厳密に反映し得る変分理論が要求される。物質の諸物理量は、元来、多体問題の困難性の源である  $\hat{H}$  中の電子間クーロン斥力相互作用演算子  $\hat{V}_{ee}$  についての 1 次あるいは 2 次の摂動論的考察では到達し得ない変分論的性格の定理に則して決められている\*<sup>3</sup>。

ヴィリアル定理は分子結合、固体凝縮の機構の相違、すなわち分散力的、イオンの、共有的、そして金属的結合などの分類\*<sup>4</sup> に関わりなく成立する。つまり定理は物質の全ての定常状態についての必要条件である。ヴィリアル定理の物理的意義はその基本的重要性にも拘らず、ヴィリアル比  $-V/T = 2$  の高精度順守が計算技術的に非常に難しいことも原因して、実際の理論的研究において従来見過ごされがちであった。しかし、ヴィリア

両辺を  $\hat{H}$  の定常状態について期待値を取れば  $2T + V = 0$  が直ちに得られる。変分のための関数空間を限定して近似的多体波動関数を用いる場合を考えよう。関数中の座標変数に変分パラメーターを挿入し、適切に再規格化した波動関数を用いて  $\hat{H}$  の期待値を評価する際に、パラメーターの値を最適化する変分に頼れば、必要条件であるヴィリアル定理を順守することは容易である。このスケール変分法によれば、関数空間が  $\hat{H}$  の基底状態から如何様に隔たっていても定理は満たされることになる。正確な多体波動関数への接近を目指すには、系を構成する複数の原子核からの合成クーロン引力の強い影響の下で運動する多電子の間に働く交換・相関を高精度で表現し得る関数空間での変分理論が要求される。

\*<sup>3</sup> 摂動論と変分法は二つの性格の異なる相補的な方法論である。摂動論は全系中の主要あるいは基本部分と考えられる既知系からの解析的延長として全系の諸性質を捉えようとする。他方、変分法は全系を大域的に捉える視点から全ての構成部分の詳細に渡って漸次精緻化を図ろうとする。つまり全体に渡ってくまなく解像力を高めるように把握する。この方法論は摂動論とは違って一般性を表現し得る。従って量子力学的な運動の法則は変分原理として表される。実際に精緻化を系統的に進めて全系の真実に接近するには多体摂動論との統一的融合が要求される。全系が一見主要と考えられる既知の部分系と実際には摂動論的に接続していない場合にも変分理論は有効である。

\*<sup>4</sup> 物質の電子的諸性質は根源を遡れば、周期律表で分類される構成原子の電子構造に帰着される。物質は、孤立した原子核クーロン引力場に最適化された構成原子の電子構造から、物質の定常状態ごとに固有な平衡核配置の作る合成核クーロン引力場に最適化し直すように再編成された電子構造を示す。平衡核配置自体も変分原理から最適化されたものである。結合、凝縮機構の分類によれば、電子構造の再編成の程度は分散力的、イオンの、共有的、そして金属的の順により顕著になる。ほぼこの順に非金属物質の励起エネルギーは有限で、減少傾向を示す。金属は特異的に励起エネルギーが無限小であることで特徴づけられる。周期律表での金属元素と非金属元素の区分は、定量的には、原子のイオン化エネルギーの大きさが 8 eV 程度より小さいか大きいかが良い経験的判定基準となっている。金属は凝縮に主に関与する伝導電子が結晶中の全ての金属イオンに共有されて、つまり系全体に渡って個々の原子核付近を除いて一様電子密度領域を連結させるという点で、非金属とは本質的に異なる。その結果、金属では無限小エネルギー励起が可能な、つまり構成原子とは異なる新規な電子状態が実現する。そこでは、凝縮に関与する伝導電子を波数空間で表示される 1 電子状態にパウリの排他原理に従って配分させた場合、エネルギー差が無限小の最高占有と最低非占有状態を区分するフェルミ面が出現する。フェルミ面は低励起での金属の電子的諸性質の全てを特徴づける。フェルミ面の幾何学的形状の違いは、根源を遡れば、構成原子の電子構造の特徴に帰着される。

ル定理は多体波動関数に課せられる付帯条件、パウリの排他原理が系の定常状態エネルギー  $E$  を構成する諸エネルギー項 ( $E = T_n + T_e + V_{en} + V_{ee} + V_{nn} < 0$ ) および諸物理量に及ぼす影響の仕方を厳しく拘束する。つまり、この定理はパウリの排他原理と対等な重要性をもつというよりも、排他原理のシュレーディンガー方程式の定常状態解への影響の仕方を厳しく制約するという意味で、実は排他原理による交換に対して支配性を発揮する。この点で磁性についての各種の交換相互作用模型に依存した伝統的な研究手法には、致命的な欠陥がある。というのは、ヴィリアル定理を順守する理論的枠組みでなければ、パウリの排他原理の及ぼす物理的效果が正しく評価され得ないからである。

シュレーディンガー方程式の取り扱いに関する多体論諸形式の精緻化と電算機の処理能力の飛躍的向上によって可能になる高精度な数値計算の連携によって、近い将来ヴィリアル定理は原子分子、クラスター、そして固体 (凝縮系) についての化学、物理における普遍性、つまり基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  の根幹的属性に由来する基本的概念であるという認識は遍く普及する、と期待される。

$\hat{H}$  によって記述され得る原子核と電子から成る物質は実際には  $\hat{H}$  本来の対称性よりも低い対称性<sup>\*5</sup> の定常状態  $\Phi$  を採用して系の安定化を図る。そこではヴィリアル定理が必

<sup>\*5</sup> 分子化学、物性物理 (凝縮系物理)、そして素粒子物理という3つの自然科学分野の階層性を横断して、対称性の低下による系の安定化傾向が見られる。特に実質的に無限と見なされ得る膨大な数の自由度を取り扱う後半の二つの分野に共通して「対称性の自発的破れ」という基礎概念を定着させたのは、完成して間もない超伝導のBCS理論(1957)を深く考察した南部陽一郎である。分子系についての不安定性定理を含意するヤーン・テラーの定理(JT)は1937年に証明された。高次のJT効果をも考慮すれば、現実分子の幾何学的構造は、一般に仮想的な高い対称性の幾何学的構造がその原子核配置からの合成クーロン引力による分子軌道の縮重を全て解くように歪んで対称性を低下させ、主要エネルギー  $V_{en}$  の低下を図ってヴィリアル定理の条件下で全クーロン相互作用エネルギー  $V$  の最安定化を実現していると解釈される。劇的な実例を挙げれば、ベンゼン  $C_6H_6$  は正六角形の平面構造であるが、電子を2個取り除いて分子軌道を縮重させると、たちまち五角錐構造に変貌する。固体における一般化されたヤーン・テラー効果の探求は固体凝縮に際して新規に登場する電子構造と物性の理解に必須である。固体における電子間の交換・相関の詳細はこの効果の探求との連携で解明されるべきである。

シュレーディンガー方程式  $\hat{H}\Phi = E\Phi$  のユニタリー変換  $\hat{U}$  を考えよう。 $\hat{U}\hat{H}\hat{U}^{-1} = \hat{H}$  すなわち  $\hat{U}$  と  $\hat{H}$  が可換であれば、 $\hat{U}\hat{H}\hat{U}^{-1}\hat{U}\Phi = E\hat{U}\Phi$ 、つまり  $\Phi$  と  $\hat{U}\Phi$  は縮重している。変換  $\hat{U}$  は  $\hat{H}$  と可換なエルミート演算子  $\hat{F}$  を生成演算子として表わされる。 $\hat{U} = e^{i\alpha\hat{F}/\hbar}$ 、ここで  $\alpha$  は実数。例えば、原子核と電子についての全運動量演算子、スピンおよび軌道の全角運動量演算子は  $\hat{H}$  と可換でそれぞれユニタリー変換の生成演算子  $\hat{F}$  の資格を備えている。これらは任意方向への連続無限小の並進操作、任意軸の周りで連続無限小の回転操作に対する  $\hat{H}$  の不変性、つまり  $\hat{H}$  の空間的な均一性および等方性を意味する。しかし  $\hat{H}$  についての変分原理から実際に導かれる有限系である分子、クラスターの基底状態、固体 (凝縮系) の基底状態は均一的でも等方的でもない。つまり基底状態の対称性は  $\hat{H}$  の対称性より低下している。分子、クラスターは固有の幾何学的構造を示し、それぞれの点群に対応する離散的有限角の回転、反転操作などに対してのみ不変となる。固体は無限結晶を形成し、それぞれの空間群に対応する格子ベクトルの整数倍の並進、離散的有

ず順守される。というのは  $\hat{H}$  についての変分原理は定理を成立させる  $\hat{H}$  の根幹的属性との無矛盾性の上に構築されているからである。ヴィリアル定理の拘束条件の下でパウリの排他原理を付帯条件として形成される定常状態についての、様々な対称性、すなわち系の幾何学的対称性をはじめとするあらゆる抽象的対称性を実際に決めているのは、変分原理  $\delta E[\Phi]/\delta\Phi = 0$  である。安定な物質の発現する量子多体論的な諸現象は、ヴィリアル比  $-V/T = 2$  の高精度順守が保証された系の全エネルギー  $E$  およびその成分諸エネルギー項の精密評価を通じて始めて正しく解釈される。そこでは、物質を構成する際に新規に可能になる全ての電子的、原子核運動的、内部自由度に関連した系の対称性の低下が適切に考慮されなくてはならない。

原子核電子間に働くクーロン引力は、電子間、原子核間に働くクーロン斥力による系の膨張傾向を打ち負かし、系全体を空間的にまとまった形に縮小させて負の全クーロン相互作用エネルギー  $V$  を低下させる。これに対して、系の空間的縮小に必然的に伴う量子力学的な運動エネルギーの増加が拮抗する。そして丁度ヴィリアル比  $-V/T = 2$  の条件の

限角の回転、反転などの操作に対してのみ不変である。つまり実際の基底状態は、 $\hat{H}$  の示す連続無限小変換に対する不変性に比して、ずっと対称性を低下させて安定化している。特に無限あるいは無限と同等と見なし得る程度に膨大な数の自由度をもつ系、つまり固体(凝縮系)では、 $\hat{H}$  と可換な全てのエルミート演算子に関連する変換操作に対する不変性が基底状態において必ずしも全て保持されない場合に、対称性を回復する素励起が新規登場する。「対称性の自発的破れ」という概念はこのような状況を指している。例えば、連続無限小の併進対称性が破られている無限結晶では格子ベクトルの整数倍の並進操作に対する離散的な対称性のみ保存される。そこでは波数  $q \rightarrow 0$  の極限でエネルギー  $\varepsilon(q) \rightarrow 0$  となる性質によって特徴づけられる量子化された格子振動、フォノン(ボゾン)が素励起として登場して本来の対称性を回復すると解釈される。鉄、コバルト、ニッケル原子はフントのスピン多重度則に従ってスピン分極する。これら鉄族原子が固体を形成しそれぞれ固有の結晶構造に凝縮してもキュリー点  $T_c$  より高温側では構成原子のスピン分極は無秩序状態である。 $T_c$  より低温側で結晶は全体として自発的に磁化する。つまり強磁性体は特定方向を優先して磁氣的能率をもつ。その代わり  $q \rightarrow 0$  の極限で  $\varepsilon(q) \rightarrow 0$  となる量子化されたスピン波、マグノン(ボゾン)が素励起として出現して本来の対称性を回復する。フォノン、マグノンなど対称性を回復する素励起は Nambu-Goldstone ボゾンと呼ばれている。

素粒子物理と対比すれば、分子化学および物性物理は、ローレンツ変換という時間と空間に関する対称性が破れた、遥かに低エネルギーの物質状態、すなわち  $\hat{H}$  で表わされる物質状態を研究対象とする。対称性の概念は凝縮系物理でも最有力な指導原理である。結晶性固体の電子状態は対称性の概念なしには記述され得ない。しかし、分子化学と凝縮系物理に共通した基本的概念、クーロン相互作用する原子核と電子から構成される物質の安定化の仕方についての一意性を含意するヴィリアル定理、即ち、定常状態エネルギー  $E(= T+V)$  がその2成分  $T$  と  $V$  から1対-2の比率によって構成されるという自然法則に潜む美しい性質は、対称性の概念そのものではないが、同程度に尊重されなければならない。それにも拘らず、この定理は現在の所全くの不人気者である。例えば、2008年10月にサイエンス社から出版された別冊数理科学「対称性と保存則 自然法則に潜む美しい性質」にもヴィリアル定理の概念は何処にも登場しない。“忘れられた定理”とでも呼ばれるのがふさわしいかも知れない。実は、ヴィリアル定理の重要性はわが国でも既に66年も以前、太平洋戦争中の昭和18年(1943)9月に戸田盛和によって指摘されている。



下で量子力学的な平衡状態として物質の定常状態が形成される。そこでは電子間クーロン斥力は系を膨張させようとする本来の安定化傾向に反して増加を強制される。その際、多数の原子核からの合成クーロン引力場に拘束されながら多電子は相互クーロン斥力を通じて相関運動を行う。その結果、反平行スピンをもつ電子対間には短距離側でクーロン孔が形成され、平行スピンをもつ電子対間のパウリの排他原理によるフェルミ孔は、2 電子の位置座標が一致する短距離極限で零に固定されたまま、短距離側で有意に深化<sup>\*6</sup> させ

<sup>\*6</sup> クーロン斥力による電子相関という反平行スピンの電子対の間にのみ働くかのように誤解され易い。実際には、原子から金属に及ぶ幅広い物質に渡ってクーロン孔はフェルミ孔の深化に比して、せいぜい因子 2.0 ~ 2.6 程度、 $V_{ee}$  を減少させるのにより有効なのである。それゆえフェルミ孔の深化はクーロン孔と同時に考慮されなければならない。一般に相関エネルギーは占有ハートレー・フォック軌道間の組み合わせの寄与に分割され得る。例えば 1s、2s 両軌道がともにスピンの異なる 2 電子で占有されているベリリウム原子  $\text{Be}(Z=4)$  における相関エネルギーは占有軌道間の組み合わせから 6 成分に分割される。1s と 2s の間からの同スピンと異スピン電子間の相関エネルギー寄与の比率は 2.6 程度である。金属密度領域での電子液体模型に対して評価された比率は 2.0 程度である。

クーロン力の短距離極限での特異性は多電子波動関数に特殊な解析性をもたらす。クーロン孔、深化したフェルミ孔は多電子波動関数の絶対値の自乗を 2 電子の位置およびスピン座標を残して全て積分した量を長電子間距離極限で 1 になるよう規格化した対相関関数  $g^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  によって記述される。相対座標  $\mathbf{u} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$  と重心座標  $\mathbf{R} = (\mathbf{r} + \mathbf{r}')/2$  で  $g^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  を再表示して  $\mathbf{u}$  の大きさを小さくとして、その方向を球面平均した量を  $g^{\sigma\sigma'}(u, \mathbf{R})$  とすれば、次の短電子間距離での特殊な解析性が出現する。これらはカスプ条件と呼ばれる。

$$g^{\sigma-\sigma}(u, \mathbf{R}) = \left(1 + \frac{u}{a_0}\right) g^{\sigma-\sigma}(0, \mathbf{R}) + \dots, \quad (3)$$

$$g^{\sigma\sigma}(u, \mathbf{R}) = \frac{1}{2}u^2 \left(1 + \frac{u}{2a_0}\right) \frac{d^2 g^{\sigma\sigma}(u, \mathbf{R})}{du^2} \Big|_{u=0} + \dots, \quad (4)$$

カスプの条件は原子核電子間にも見られる。例えば、水素原子の 1s 波動関数は原子核近傍でカスプ形状を示し、原子核位置での値と勾配はボーア半径  $a_0$  によって関連づけられる。原子核あるいは原子芯 (原子核とその周辺に強く局在分布する電子からなり分子結合、固体凝縮に際してあまり変化せず受身的役割りを演ずる部分) は、電子に比して質量が  $10^3 - 10^5$  程度も重いので、電子よりも充分狭い空間に局在する。物質の示す多様な幾何学的構造はこの著しい質量差に起因する。

ヴィリアル定理  $2T + V = 0$  は固体 (凝縮系) でも成立する。固体中の原子核と電子は定理の拘束条件下で全クーロン相互作用エネルギー  $V (= V_{en} + V_{ee} + V_{nn})$  を最安定化するように分布する。固体結晶中の任意の原子核あるいは電子に着目すれば、それが他の原子核および電子と実質的に相互作用するのは有限数  $N_c$  に限られる。それゆえ凝縮系の全エネルギー  $E$  は原子核と電子の巨視的総数  $N$  に比例する。この属性は長距離のクーロン力に特徴的な遮蔽効果に由来する。凝縮系は、ヴィリアル条件下で  $V$  の最安定化を図るため、可能な限り小規模で局所的中性を実現するように各原子核の周囲に電子を分布させる傾向を示す。異なる原子核からなる系ではイオン結合のような、つまり電子移動を伴う仕方で  $V$  の最安定化が図られる。いずれにせよ凝縮機構の違いに幾分依存するにしても、それぞれの固体の特徴的電子的諸性質が全て発現する有限数  $N_c$  は定義され得る。勿論  $N_c \ll 10^{22}$  である。 $N_c$  は大きくても  $10^6 - 10^9$  程度と考えられる。という



られて、斥力エネルギーの増加の緩和が図られる。他方、いずれの相関も長距離側では、相対的存在確率を増加させて確率の全体的保存が保証される。物質の定常状態はヴィリアル定理に則して形成される結果、定常状態にある原子核と電子の集合体ではクーロン引力が指導性を発揮しクーロン斥力はそれに従属する脇役を演ずるように強制される。電子間、原子核間クーロン斥力相互作用演算子の期待値と運動エネルギー演算子の期待値は、定常状態である限り、系の膨張によるそれぞれの独自の安定化傾向に反してともに増加を強制される点に留意しよう。

$E < 0$ である限り  $\hat{H}$  によって表わされる物質のエネルギー量子化はヴィリアル定理に則している。定常状態における  $T$  と  $V$  は常に 1 対 -2 の比率を保持する。 $E(= T + V < 0)$  の低下は、ヴィリアル比  $-V/T = 2$  を保持して、 $T$  と  $V$  の大きさをともに増加させることに他ならない。定理は物質の安定化の仕方についての一意性を表わしている。他の仕方で物質の安定化が実現することはあり得ない\*<sup>7</sup>。相対論効果を取り入れてヴィリアル定

のは  $10^3$  程度でも量子モンテカルロ法に基づく Na のバンド計算は電子間の交換・相関による占有バンド幅の小さいが有意な拡大を予見可能なのである。電子構造と結晶構造をともに高精度で識別し得る水準において、固体結晶についてのヴィリアル定理  $2T/N_e + V/N_e = 0$  は順守され得る。近い将来固体についても電算機による定理の高精度評価が可能となると期待され得る。固体のスピン依存電子密度  $n^\sigma(\mathbf{r})$ 、対相関関数  $g^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 、そして結晶構造は、3 成分を通じての  $V$  の最安定化の仕方を記述すると同時に、系中のスピン  $\sigma$  電子の任意の位置  $\mathbf{r}$  について総和則  $\int d\mathbf{r}' n^{\sigma'}(\mathbf{r}') (g^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1) = -\delta_{\sigma\sigma'}$  を満たす。 $n^\sigma(\mathbf{r})$ 、 $g^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  の高精度評価は将来の課題である。

\*<sup>7</sup> ヴィリアル定理によれば、分子、固体が構成原子の孤立集団と対比して運動エネルギー  $T$  の低下によって安定化することは決してあり得ない。しかし分子、固体形成に伴う系の大きさの拡大が電子の運動可能な領域を拡げることによって  $T$  を低下させて安定化するという誤信は固体物理の研究者共同体に根深く浸透している。例えば、米国の標準的教科書 “Solid State Physics” by N.W.Ashcroft & N.D.Mermin, HRW International Editions (1976) p.409 – 410、長岡洋介著「量子力学とはなんだろう」岩波ジュニア新書 (2003) 102 – 106 頁。この誤信は自由空間における運動エネルギーの性質を平衡配置にある多数の原子核からの合成クーロン引力場に拘束された多電子系、つまり分子、クラスター、固体に当てはめようとすることから生じている。正しくは、ヴィリアル定理に則して系の全クーロン相互作用の強い影響下での運動エネルギーの性質を論じなければならない。すなわち、分子結合あるいは固体凝縮の主役を演ずる価電子が平衡配置にある多数の原子核からの合成クーロン引力場 (あるいは合成原子芯ポテンシャル) の激しい空間的変動に応じて電子状態を再編成した結果生ずる電子密度分布とその際クーロン斥力を通じて相互に回避しようとする相関運動は、価電子の運動領域の増加にも拘わらず、ともに多電子波動関数の曲率、すなわち運動エネルギーの期待値を増加させる。また金属は伝導電子分布を結晶中に拡げて運動エネルギーを、絶縁体は電子を局在化させて原子核電子間クーロン引力エネルギーをそれぞれ低下させるという異なる安定化の仕方によって金属・絶縁体の区別を試みるのもしばしば見かける典型的な誤信である。例えば、「物性 I」岩波講座 現代物理学の基礎 7(1973)。ス波弘行著「相互作用する電子」岩波講座、物理の世界、物質科学入門 4(2003) 6 – 12 頁。折角ヴィリアル定理を論じてその物理的意義を正しく把握していないため、固体凝縮に際して運動エネルギー  $T$  の増加する要因を間違えて説明している事例も見られる。例えば、金森順次郎、米沢富美子、川

理を一般化するのは直裁的である。

固体電子論の教科書等が従来基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  の根幹的属性の直接的帰結であるヴィリアル定理とその物理的意義をあまり重視して来なかった理由の一部は、繰り返せば、計算技術がシュレーディンガー方程式の定常状態解についての必要条件を高精度で順守して諸物理量を評価し得る水準に達していなかったことにある。一電子近似の範疇で最良のハートレー・フォック (HF) 法について言えば、これは波動関数の局所的に詳細な記述と自己無撞着性の高精度実現がともに不十分であったことを意味する。HF 法は原理的に  $\hat{H}$  の根幹的属性を厳密に反映し得る変分理論である。一般に多体論に登場する自己無撞着性という概念は、必要条件であるヴィリアル定理を順守しながら、全エネルギーの停留化を図ることを意味する。量子力学誕生後の初期の段階に導入された構成原子の波動関数の簡単な線型結合、LCAO は分子、固体についてのヴィリアル定理の高精度順守を実現し得ない。LCAO は元来平衡配置にある多数の原子核からの合成クーロン引力場に適切な 1 電子波動関数とは程遠い近似なのである。

また定理の存在は知られていても、その物理的意義の重要性が遍く普及されなかったもう一つの理由は、直観と洞察に頼る現象の模型化が長年固体物理における理論的研究の主流であり続けたことにある<sup>\*8</sup>。因みに、物性物理学における対称性は模型に頼って議論されるのが慣例である。しかし *ab initio* 研究を推進するには  $\hat{H}$  に基づく対称性の議論がヴィリアル定理と無矛盾に進められなくてはならない。

主流であり続けてきた履歴は今や弊害をもたらしている。分子系と異なって「固体 (凝

---

村清、寺倉清之著「固体—構造と物性」岩波講座、現代の物理学 (1994) の 72 頁。

<sup>\*8</sup> 量子力学誕生の 50 年の歴史に立って 1977 年に岩波書店から刊行された「量子物理学の展望 上」の中で金森順次郎の著した「固体の諸様相」の冒頭は次のように始まっている。“固体物理の基本法則は量子力学である。しかしその研究は、多数の電子と原子核についての Schrödinger の方程式をどのようにして数学的に処理するかという観点から始まるものではない。その研究は、固体物性に働く自然機構を正しく洞察して、その本質をとらえたモデルから法則と新しい概念を導くプロセスである”。30 年以上も以前に書かれた、この固体物理の研究のための戦略は電算機の処理能力の飛躍的向上にともなって今や抜本的修正を必要とする。まずは、Schrödinger の方程式の定常状態解についての必要条件、ヴィリアル定理の物理的意義を正しく把握し、この定理に則した観点から多体論諸形式を精緻化して電算機の処理能力の向上と緊密に連携させなくてはならない。近い将来、固体物理は分子化学と融合して、原子核と電子からなる全ての系の物性の統一的解釈、更には物質設計を目指して、Schrödinger 方程式から直接出発する演繹的研究を主流とするように変容すると期待される。「固体の諸様相」も実は冒頭とは異なる主張で最後を閉めくくっている。“今後の固体物理の発展の方向を、複雑な固体の諸様相をより具体的に解明するものとすれば、個々の固体の電子構造と多彩な固体研究の成果をより強く結びつけることが必要である。それによって固体物理が物質研究のより有力な武器として認識されることにもなる。” この方向への発展を実際に推進するには、個々の現象について個別に案出された模型に頼らずクーロン相互作用する原子核と電子の集まりを記述する Schrödinger 方程式から再出発して定常状態解についての必要条件、ヴィリアル定理を高精度で順守しなくてはならない。

縮系)の研究では、モデル化は現象の本質を把握し得る唯一の道筋である」という根強い思い込みが研究者共同体に浸透している。その結果、元来基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  によって統一的に記述され得る物理的な諸現象を既存の諸模型という古い鋳型に無理に嵌め込んで自然を理解した積りになるという妙な論文が続出している。伝統的な緒模型への固執は固体電子論の健全な進歩を阻害している、といえよう。

先人が案出した諸模型について本質を突いた鋭い批判を何ら加えようともせず、共同体によって見かけ上の正当性が保証された伝統的模型をいわゆる強相関電子系を貫く原理と称して、新たに実験的に発見された興味深い固体現象のみならず分子系の現象をも説明可能であるかのように宣伝する人達さえ現れる始末である。既存の描像に囚われず、当該現象の本質を基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  に基づいて改めて解釈し直して描像の刷新を図ることによって全ての現象を包括する統一的描像の構築を究極目標としてなければ、有意義な進歩は成し遂げられない。折角の新しい実験の成果も正しく解釈されず、どうどう巡りするばかりである\*<sup>9</sup>。伝統的な諸模型の大半は起源を辿ればいずれも、量子力学誕生直後の初期段階における化学結合についての素朴な近似、あるいは模型から派生している。量子化学が初期段階当時とは比較にならない程目覚ましい進歩を遂げた現在、それに応じて旧来の固体電子論における諸模型も当然厳しく批判されなければならない。ハイゼンベルグ模型(1928)から納得のいく結論、例えばスピン波の存在とか臨界指数などが適切に導かれたとしても、それは本質的な意味で模型の有効性を保証する理由にはならない。また、この伝統的模型に頼る対称性の議論は物質科学における一般性を保証するわけではない。当該分野において長年しかも広範に渡って旧来の模型に依存してきた過去の膨大な数の論文の存在を根拠として模型に実体以上の積極的な意義を見出そうと努力するのは賢明ではない。それよりも、シュレーディンガー方程式の定常状態解についての必要条件、ヴィリアル定理に反して物質は決して安定化し得ないという疑いのような事実を率直に受け入れて、これに沿って新たな研究を推進する方が創造的である。

伝統的な諸模型が長年に渡って教科書等に無批判のまま何回も繰り返し登場すると、たとえそれらが本質的誤謬であることを実証する文献が何処かにあったとしても、研究者の多数は誤謬を認めたがらない。旧来の諸模型からの脱却を極めて困難にしているのは研究者共同体の社会病理に他ならない。現象のモデル化はヴィリアル定理からの乖離を意味する。それゆえ例えば、模型に頼って重い電子系を議論する際に定理を援用するとすれば、論理の一貫性を欠くことになる。大切なのは、物理現象についての理論的研究はモデル化に依存した途端、シュレーディンガー方程式の定常状態解についての必要条件、物質の安定

\*<sup>9</sup> どうどう巡りに対する警告は既に「固体の諸様相」(1977)に見られる。金森順次郎は次のように述べている。“しかし、過度に単純化したモデルの上に立った多体効果の議論を個々の物質に適用すれば、実験データを部分的に取り上げる結果になるか、あるいはパラメーターの数を増加して、実験データをただ言いかえるだけの理論に墮落することになる”

化の仕方についての一意性を含意するヴィリアル定理から乖離してしまう、という厳粛な事実を真正面から受け止めることである。そこから物質科学の将来への展望が開けるはずである。

現在の模型尊重主義は、基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  から出発しなければ解釈不可能な現象が実際に存在する可能性を始めから容認しようとししない論理的不合理、あるいは単純化された模型を次々といわば数理科学の演習問題の如く多数取り扱ってれば現実物質との緊密な関連にたまたま遭遇する機会を期待できるかのような錯覚に陥っている。模型による研究は、元来その意義と限界を視野に入れて、得られた結論について慎重な診断を要するのは明らかである。

鉄、コバルト、ニッケルにおける金属強磁性の発現機構は、断熱近似下で基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  から出発する、基底状態についての自己無撞着な 1 電子問題形式の厳密な多体論、密度汎関数理論 (DFT) に基づいて既に 1978 年に V.L.Moruzzi, J.F.Janak, A.R.Williams (MJW) の共同研究によって見事に解明されている。彼らは原子番号  $Z$  と結晶構造を入力として、後述する 3 つの適切な近似の下に、 $Z = 49$  までの 32 の全ての金属の電子的諸性質を系統的に評価した。MJW の仕事は金属電子論の研究の歴史における金字塔である。30 年余を経た現在でも、未だに本質的意味で凌駕されていない。DFT の要となる交換・相関エネルギー汎関数  $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$  およびその汎関数微分である局所的な交換・相関ポテンシャル  $v_{xc}(\mathbf{r})$  の理論的取り扱いについて目覚しい進歩がなされていないのである。若手研究者は、第一原理計算を手がけようとするならば、DFT の誕生 (1965) 後 10 数年を経た後によく数値計算が実行され金属物性が系統的にまとめられている MJW の原著書 (1978) を先ず詳細に吟味・検討・批判することから出発するのが順当であろう。この多体論形式 (DFT) は、原理的に、原子は勿論、断熱近似の下で静止した平衡核配置における多電子系としての分子、クラスター、固体の基底エネルギーおよび電子的諸性質をヴィリアル定理に則して評価し得る。DFT が記述する金属強磁性の発現機構の極めて複雑で精巧な様相は、単純化された模型、あるいはその一般化によっては決して捉え得ない。言い換えれば、金属強磁性は本来、模型化を通じては、その本質が捉えられ得ない現象なのである\*<sup>10</sup>。21 世紀の固体電子論はディラックの推断した基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  から改

\*<sup>10</sup> DFT(1965) は基底状態についてのホーエンベルグ・コーン (HK) の変分原理 (1964)  $\delta E[n]/\delta n(\mathbf{r}) = 0$  に基づいて構築された多体論形式である。この変分原理は、断熱近似の下での多電子シュレーディンガー方程式  $\hat{H}\Phi = E\Phi$  に依拠して証明されるが、シュレーディンガー方程式に対応する変分原理  $\delta E[\Phi]/\delta \Phi = 0$  とは本質的に性格が異なるものである。基底状態の電子密度  $n(\mathbf{r})$  は実は基底状態の多電子波動関数  $\Phi$  と 1 対 1 の対応関係にある。DFT は通常とは異なるエネルギー分割法によって基底エネルギー汎関数  $E[n(\mathbf{r})]$  を表記する。まず  $T$  を参照 1 電子系と相関の寄与  $T = T_s + T_c$ ,  $V_{ee}$  をハートレーと交換・相関の寄与  $V_{ee} = V_{ee}^H + V_{ee}^{xc}$  に分けてエネルギー成分を組み替えて  $E$  表式を次のように再構築する。 $E = T_s + V_{en} + V_{ee}^H + E_{xc} + V_{nn}$ , ここで交換・相関エネルギー汎関数  $E_{xc}$  は  $E_{xc} = V_{ee}^{xc} + T_c$  によって定義される。このエネルギー分割法は HK 変分原理に対応するオイラー方程式を自己無撞着な 1 電子問題形式に還元するための工夫であ

めて再出発して、ヴィリアル定理とパウリの排他原理の条件下でその標準的多体論形式の本格的な精緻化と電算機の処理能力の向上によって可能になる高精度な数値計算を緊密に連携させて演繹的研究を発展させなくてはならない。近い将来、伝統的な諸模型の誤信から脱却して物質科学を着実に推進させるべきであるという発展史的な必然性が遍く認識されるであろう。それに伴って  $\hat{H}$  の根幹的属性を反映するヴィリアル定理の物理的意義は自然に普及されるはずである。

物質の基底状態は、原理的には、ヴィリアル比  $-V/T = 2$  の拘束条件の下でパウリの排他原理に従い相関を精確に取り込み、全クーロン相互作用エネルギー  $V (= V_{en} + V_{ee} + V_{nn})$  がその3成分、つまり唯一負で絶対値最大の  $V_{en}$  と正の  $V_{ee}$ 、 $V_{nn}$  の間の主役と脇役としての微妙な連携を通じて、実現可能な負の最低値に到達する様相を多体論的機構 (一般的に言えば断熱近似を超えた) の詳細と密接に関連づけて解析することによって解明される。単に定常状態エネルギー  $E (= T + V < 0)$  の最低化を目指すだけでは不十分なのである。必要条件であるヴィリアル定理に則して全エネルギーの最低化が図られなくてはならない\*<sup>11</sup>。特定の系についてある定常状態が他状態より安定であることは、 $T$  を増加させその

る。上記の基底エネルギー汎関数  $E[n(\mathbf{r})]$  に変分原理を適用して導かれたコーン・シャム (KS) の1電子方程式は電子間クーロン斥力相互作用の存在する現実系と同一な電子密度  $n(\mathbf{r})$  を与える仮想的な参照一電子系を記述する。 $T_s$  は参照一電子系の運動エネルギー汎関数、 $T_c$  はこの理論で定義される  $T$  への相関の寄与で  $E_{xc}$  に含まれていてDFTではあからさまには登場しない。KS方程式は相関を欠くハートレー・フォック・スレーター方程式に見かけ上似ている。しかしDFTは、実際の計算に際して  $E_{xc}$  について局所密度近似LDA、一般化された密度勾配展開GGAなどの近似を必要とするけれども、本来1電子近似の範疇を遥かに超えた基底状態についての厳密な多体論の一形式である。そしてFe, Co, Niの金属強磁性の解明に幸いなことに、DFTは自己無撞着な1電子問題形式で与えられる。この形式の恩恵で金属強磁性研究についてのそれ以前の1電子近似の枠内の考え方を引き継いで相関を厳密に含めるように容易に拡張することが可能であった。

わが国の模型尊重主義の研究者の多くは、多体論としてのDFTの厳密性およびMJWによる金属強磁性研究の見事な成功の双方を認めたがらない。例えば、芳田奎著「磁性」岩波書店(1991)、山田耕作者「電子相関」岩波書店(1993)、「大学院物性物理2、強相関電子系」講談社サイエンティフィック(1997)、伊達宗行監修、福山秀敏、山田耕作、安藤恒也編中の第1章磁性p.84-85、草部浩一・青木秀夫著「強磁性」東京大学出版(1998)には、MJWの文献は引用されていない。その影響もあってFe, Co, Niの金属強磁性の発現機構について30年以上も以前に獲得された知識は公正に普及されていない。なおDFTにおけるヴィリアル定理の表式は  $2T_s + V_{en} + V_{ee}^H + V_{nn} = \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \mathbf{r} \cdot \nabla v_{xc}(\mathbf{r})$ 、 $v_{xc}(\mathbf{r}) = \delta E_{xc} / \delta n(\mathbf{r})$  となる。これはKS方程式を導入するためにDFTで採用された通常と異なるエネルギー分割法に起因して表式  $2T + V = 0$  と見かけ上異なるが、物理的内容は勿論同一である。DFT創出の中心的人物であるW. コーンは2002年夏東北大学金属材料研究所で行なった講演でMJWによって*ab initio*に評価されたFe, Co, Niの磁気能率の実験値との見事な一致に言及した。MJWの成し遂げた仕事はDFTの輝かしい成果としてW. コーンのノーベル化学賞の受賞を支えているといえよう。

\*<sup>11</sup> P.W. アンダーソンは彼の著書“Basic notions of condensed matter physics” The Benjamin-Cummings Publishing Company, Inc.(1984)の中で量子化学者の誤信No.1、No.2について述べている。しかし彼の論述自身が実は誤信を含んでいる。水素分子  $H_2$  の結合機構の真実はハイト

増加量 ( $\Delta T > 0$ ) の丁度 2 倍負の  $V$  を低下させることを意味する。つまり  $2\Delta T + \Delta V = 0$  が成立する。比較すべき二定常状態間のエネルギー差  $\Delta E (= \Delta T + \Delta V)$  がより小さいほど、二状態間の相対的安定性を  $\Delta V (< 0)$  の 3 つの成分の言葉によって解釈するには、エネルギー差についてのヴィリアル比  $-\Delta V / \Delta T = 2$  を充分多い桁数で順守する高精度評価が要求される。

従来の固体物理の教科書等において不足していた量子力学の基本事項を補うため、ここで再三繰り返す必要がある。シュレーディンガー方程式  $\hat{H}\Phi = E\Phi (E < 0)$  において、付帯条件として多体波動関数  $\Phi$  に課せられるパウリの排他原理、つまり  $\Phi$  中の任意の 2 電子についての位置およびスピン座標の同時交換に対する反対称性の要請は、ヴィリアル定理  $|V_{en}| = 2(T_n + T_e) + V_{ee} + V_{nn}$  という拘束条件の下で、 $E$  の成分である諸エネルギー項  $T_n, T_e, V_{en}, V_{ee}, V_{nn}$  の全てにその影響を及ぼすように規制されている。即ちパウリの排他原理による交換は、物質の定常状態の安定化の仕方についての一意性を表わすヴィリアル定理という厳しい拘束条件の下で、その機能を許容されるのである。この必要条件を満たさない限り交換の諸エネルギー項に及ぼす影響は正しく評価され得ない。

基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  の根幹的属性を反映し得る変分理論によってのみ順守され得る定常状態についての必要条件、ヴィリアル定理を無視して、仮に摂動論的な考えに安易に従えば、パウリの排他原理がもたらす 2 電子のスピン座標の交換に対して対称、従って

ラー・ロンドン模型と  $1s - \text{LCAO}$  の中間にあるわけではない。「真実は中間にある」という固体電子論共同体における長年の誤信は、わが国の教科書、金森順次郎著「磁性」培風館 新物理学シリーズ 7(1969)、「物性 I」岩波講座 現代物理学の基礎 7(1973) にも見られる。この誤信がハバード模型という更なる誤信を生む結果になった歴史は全く皮肉である。水素分子  $\text{H}_2$  の電子状態を決めているのは個々の孤立した原子核のクーロン引力場ではなく、平衡核間距離だけ隔てられた二つの原子核からの合成クーロン引力場である。それゆえ元来孤立した原子核クーロン引力場に適切な  $1s$  水素原子軌道をどのように組み合わせても、物質の安定化の仕方の一意性を含意するヴィリアル定理を順守することは不可能である。文脈から推察すれば、アンダーソンは有機および無機化学の全般にわたって分子軌道法 (MO) が原子価結合法 (VB) に対して優位性を確立した歴史を知らない。セクショナリズムの弊害である。また多体物理学に登場する自己無撞着性なる概念が実はヴィリアル定理を順守しつつ系の全エネルギーの停留化を図る要請になっていることも理解していない。また変分法だけが確固としたものであるという量子化学者の感覚を批判しているが、彼自身は変分法のみがヴィリアル定理を順守し得る方法である事実を知らない。といっても量子化学者の大半が定理の物理的意義を正しく把握しているわけではない。なお量子化学者の誤信を述べる前の 2 つの章についてアンダーソンは自分にも誤信がある可能性を謙虚に認めている。また同書の第 1 章、序論において“本の最終部分に繰り込み群に関する第 5 章を配置したのは繰り込み群が複雑な科学に関する今までのどんな理論よりも遥かに完全な理論的統一を与えてくれる力を持っており、それを相転移の理論や場の理論だけで有用な技法と考える一般の見方は大変残念であると私は信じるからである”さらに“金属絶縁体転移および磁気状態の全課題、ならびに強結合するフェルミ粒子の問題は、私の見るところでは、何か重大な発見が絶えず旧理論を改めてゆくのでなければ何時までも終わらない問題を形成しているように思う”と述べている。さすがに慧眼である。

それらの位置座標の交換に対して反対称な状態における電子間クーロン斥力エネルギーの期待値の形式的な低下、いわゆる交換エネルギーの利得が排他原理の及ぼす主要効果であるという誤まった解釈に導かれてしまう。このような量子力学誕生直後に導入された素朴な模型や近似、つまり交換に対するヴィリアル定理の支配性が保証されていない不完全な評価法は、原子分子の安定性についてのフント経験則は勿論、分子・固体の磁性を正しく解釈し得ない。

強磁性、反強磁性の要因は無条件にパウリの排他原理にあるのではない。正確には、磁性の要因は物質の安定化の仕方についての一意性、つまりヴィリアル定理の拘束条件の下でのパウリの排他原理にある、と 21 世紀の教科書では修正されなくてはならない。磁性についての従来の理論的研究は、交換に対するヴィリアル定理の支配性を明確に認識して行なわれてこなかったのである<sup>\*12</sup>。

強調すべきは、パウリの排他原理が電子間クーロン斥力エネルギー  $V_{ee}$  へ及ぼす効果は定常状態を安定化する主要因とは決してなり得ない、という厳然たる事実である。なぜなら交換に対するヴィリアル定理の支配性の下では、この斥力エネルギー  $V_{ee}$  は前述のように本来定常状態の形成に際して唯一負の主要エネルギー項  $V_{en}$  に対して常に従属的な、あるいは受身的な役回りを演ずるように強制されているからである。その結果  $V_{ee}$  は、1 次あるいは 2 次の摂動論を超えて交換・相関効果が精確に評価されたとしても、系の安定化における主導権を始めから備えていないのである。

勿論、根源的にはパウリの排他原理の要請および電子間クーロン斥力の存在に原因して、多電子間に働く交換・相関は物質の基底状態(定常状態)の安定化において重要な役割を演じている。しかし基底状態(定常状態)である限り、系を膨張させようとする本来の安定化傾向に反する  $V_{ee}$  の不可避免的な増加を緩和するクーロン孔の形成およびフェルミ孔の深化は系の安定化の直接的な要因、つまり定常状態の形成に際して主導権を発揮する主役には決してなり得ず、常に脇役に徹しているのである。変分原理  $\delta E[\Phi]/\delta \Phi = 0$  と同値であるシュレーディンガー方程式の定常状態解についての最重要な必要条件、ヴィリアル定理を高精度で順守するような取り扱いでは、主役  $V_{en}$  と脇役  $V_{ee}, V_{nn}$  は相互に強くか

<sup>\*12</sup> 1966 年 Academic Press から出版された C. ヘリング著 “Magnetism IV” の序章の冒頭は次のように始まる。“物質の強磁性および反強磁性を引き起こす主要因はパウリの排他原理であって、この原理が系中の一つの電子グループの実空間および運動量空間の分布をそれらのスピンの相対的配置に依存させるということが認識されて以来ほぼ 20 年経過した。” それに続いて 4 つの伝統的型の交換相互作用、すなわち遍歴的交換、直接的交換、間接的交換、そして超交換相互作用のそれぞれの有効および準有効範囲についての相対的位置関係が金属か非金属か、磁気能率が局在か非局在か、を縦横軸として同心二重円で図示されている。磁性の多様性は交換相互作用のヴァリエーションという伝統的手法で把握され得るものではない。それは物質の安定化の仕方についての一意性を含意するヴィリアル定理の条件の下で全クーロン相互作用  $V$  がその 3 成分  $V_{en}, V_{ee}, V_{nn}$  を通じてどのように安定化するかという詳細な解析によって始めて解明されるべき課題である。



つ複雑に結合・連携して決して逆転は起らない。多体論における脇役  $V_{ee}$ ,  $V_{nn}$  は非常に込み入った仕方で主役  $V_{en}$  を支える重要因子なのである。

量子力学の誕生とともに古典力学には存在しなかった交換相互作用、あるいは交換エネルギーなる全く新規な概念が登場した<sup>\*13</sup>。しかしシュレーディンガー方程式の定常状態解についての必要条件、ヴィリアル定理の物理的意義を無視して、単純な摂動計算から導かれる交換エネルギーの利得による系の安定化という安易な考えが磁性理論全般を一旦支配してしまうと、後にそれが誤謬であると判明しても、この通念から抜け出すのは極めて困難になっている<sup>\*14</sup>。将来の固体物理学の健全な発展を望むならば、教科書は伝統的

<sup>\*13</sup> 古典力学は強磁性、反強磁性を解釈できない。実際、古典力学の範疇で磁性の起源の有力候補と考えられる磁気双極子間相互作用の値は、二つの磁気能率の大きさを数ボーア磁子、距離間隔を適切に選んで評価しても、1K よりも小さい。磁気秩序状態から無秩序状態への転移温度は強磁性、反強磁性に対してそれぞれキュリー点、ネール点と呼ばれる。これらの転移温度は二状態間の1原子あたりのエネルギー差の目安を与える。例えば鉄、コバルト、ニッケルの金属強磁性についてのキュリー点はそれぞれ 1041K、1388K、630K である。古典的評価は 3桁も小さ過ぎる。つまり磁性の起源は量子力学を必要とする研究課題である。量子力学に新規に登場した交換エネルギーの大きさは、摂動論的な方法に訴えて大まかに見積もると、現実の転移温度程度となる。それゆえ交換エネルギーが磁性を引き起こす最有力候補と見なされたのは量子力学が完成して間もない当時としてはごく自然であった。しかし磁性の起源は交換エネルギーの利得であるという考えは実は 20 世紀の誤信なのである。ここでパウリの排他原理による多電子波動関数の反対称性が 2 電子の空間座標の交換に原因する場合に (つまりスピン座標の交換に対して対称的な場合に)、それから生ずる電子間クーロン斥力エネルギー  $V_{ee}$  の形式的な低下を交換エネルギーと定義している。

<sup>\*14</sup>  $V_{ee}$  へ及ぼす交換効果は形式上電子スピン間に働く (あるいは絶縁体では原子スピン間に働く) 一種の相互作用とも見なされる。そこから交換相互作用という概念が便宜的に広く用いられるようになった。磁性の多彩さを解釈するため様々な型の交換相互作用が案出された。例えば直接交換相互作用、超交換相互作用などである。しかし実際には、系の安定性はヴィリアル定理に則して実現している。そこで主導権を握るのは唯一負で絶対値最大の  $V_{en}$  であって  $V_{ee}$  へ及ぼす交換は脇役に徹している。交換相互作用という概念は、元をたどれば、1927 年にハイトラー・ロンドン (HL) が  $H_2$  の結合機構の解釈を試みる際に採用した近似の不適切さから生じたものである。前期量子論の範疇では不可能であった  $H_2$  の結合機構の解釈を完成直後の量子論を使って最初に試みた彼らの解釈は一見成功したかに見えた。しかし彼らが  $H_2$  の分子結合の起源を担うとした (直接) 交換相互作用という概念は実は発表当時からパウリによって誤謬であると厳しく批判されていたのである。パウリの反論の根拠は、核間距離をパラメーターとして分子結合の起源を追求しようとする HL の試みに見られる、 $H_2$  の平衡核間距離に比較して十分に長短両距離での物理的に適切な系の振る舞い、つまりファンデルワールス相互作用の支配性とヘリウム原子の形成を双方とも記述し得ない模型に中間距離で正しい答えを期待する不合理性にある。パウリの厳しい批判にも拘わらず、交換相互作用という概念はハイゼンベルグ (1928) によって磁性の起源の主役にされてしまった。更に超交換相互作用という概念がクラマース (1934) によって最初に提案され、その後 P.W. アンダーソン (1950, 1959) によって詳しく研究された。しかし、これら様々な型の交換相互作用の概念はいずれも構成原子の波動関数から出発する 1 次あるいは 2 次の摂動論の考え方に頼っている。ヴィリアル定理の物理的意義に照らしてみれば、これらの交換相互作用の概念は物質の発現する磁性の安定性を定性的定量的に論ずるには不適切なのである。この誤謬を是正した

な諸模型を無批判に羅列せず必ずそれらの意義と限界を論評すべきである。

以上は基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  の根幹的属性から導かれる、シュレーディンガー方程式の定常状態解についての必要条件、ヴィリアル定理の物理的意義と多体波動関数  $\Phi$  に付帯条件として課せられるパウリの排他原理による交換の同定理への従属性あるいは受身性、言い換えれば、交換に対するヴィリアル定理の支配性に関する一般論である。

量子力学は主に巨視的多体系 (凝縮系) の研究においてしばしば第二量子化表示で記述される。そこではシュレーディンガー方程式に関する多体論は、場の理論形式で表わされる。この形式に依拠しても物理的内容は勿論通常の第一量子化表示と変わらない。しかし、多体論的に基礎づけられた概念としての技術用語を縦横に駆使することによって見通しの良い系統的研究を可能にする場の理論形式は正しく創発的なのである。超伝導についての BCS 理論の誕生も第二量子化表示の恩恵である。

第二量子化表示は  $\hat{H}$  から出発する研究を初歩的近似の範囲内で実行する際にも利用されるが、大抵の場合、興味深い現象ごとに個別に単純化された模型ハミルトニアンを研究する際活用されてきた。この表示におけるパウリの排他原理の要請は、抽象的なヒルベルト空間で定義される多電子状態ベクトルに作用する電子の生成消滅演算子の導入とそれらの間の反交換関係を通じて、自動的に考慮される。

第二量子化表示は、シュレーディンガー方程式の近似解を求める際、多数の行列式の複雑な取り扱いに煩わされずに排他原理を順守して問題となる物理的要点を簡潔に捉えるという利点をもつ。しかし多体系の量子力学が場の理論形式に書き改められても、物質の安定化の仕方についての一意性、つまり定常状態についての必要条件であるヴィリアル定理は当然順守されなくてはならない。

現在の物質科学における場の理論形式の多体論、つまり多体論的 1 電子グリーン関数を構成要素とする標準的多体論形式は、ヴィリアル定理を高精度で順守した上でその拘束条件の下でパウリの排他原理に従って相関を精確に取り込み物質の電子構造の詳細に深く立ち入るといって最も精巧な水準には未だ到達していない。この究極目標を達成するためには、原子核と電子からなる系について場の理論形式の標準的多体論構造の格段の精緻化と電算機の処理能力の向上に伴う数値評価法についての技術的進歩の連携が必須である。

超伝導は巨視的規模の量子現象である。その理論的研究では、場の概念は最も良く機能する。充分低温における金属中の伝導電子は、フォノンの励起と吸収を介してフェルミ

---

上で 21 世紀にふさわしい磁性の理論的研究が再構築されなくてはならない。原子分子の安定性についてのフント経験則の正しい解釈はそのような研究の出発点である。

面近傍の2電子状態間に生ずる遅延的な有効引力を通じて運動量空間での結合状態、クーパー対(複合ボーズ粒子)を形成することによってフェルミ面にエネルギーギャップを生ぜしめ正常金属状態よりも系を安定化する。基底状態は、巨視的数のクーパー対の重心運動がボーズ統計に従って運動量空間における  $\mathbf{q} = 0$  の最安定な同一量子状態を占有するというボーズ・アインシュタイン (BE) 凝縮体である。この BE 凝縮体の本質は外部磁場の侵入を反磁性表面電流の誘起によって完全に閉め出す(あるいは遮蔽する)性質、すなわちマイスナー効果と呼ばれる完全反磁性にある。外部磁場の影響下で誘起される反磁性表面電流はジュール熱を発生せず金属中の不純物やフォノンにも散乱されず無抵抗である。超伝導の実態は反磁性表面電流にほかならない。クーパー対の BE 凝縮は、実空間では多電子が渾然一体となって個別識別不可な、巨視的規模の位相の揃った波動として表わされる。超伝導現象の驚異は、量子化が原子的規模を遥かに超えて、巨視的規模で起ることにある。超伝導金属の針金で輪を作って外部から静的磁場を加えながら臨界温度  $T_c$  より低温にすれば、超伝導状態に移り針金中から外部磁場を閉め出すように輪の中に反磁性表面電流が生じ抵抗のない永久電流となる。この超伝導状態は量子力学的な波が巨視的な針金の輪を一周して繋がっている状態にほかならない。超伝導電流が抵抗を伴う通常の電流と本質的に異なるのはクーパー対が同じ波数  $\mathbf{q}$  の状態にボーズ凝縮して全体的波として量子化されているからである。このコヒーレントな巨視的波動はもはや不純物では容易には壊され得ない。輪を一周して繋がる多体波動関数の巨視的規模の波動性に対応して輪を貫く磁束は  $hc/2e$  の単位で量子化される。超伝導状態は巨視的規模の原子に譬えられる。

BCS 理論の多体波動関数  $\Phi_{\text{BCS}}$  は第1種のゲージ変換に対する不変性を破っている。つまり場の演算子の位相変換  $\varphi(\mathbf{r}) \rightarrow e^{i\theta}\varphi(\mathbf{r})$  ( $\theta$  は定数) の下での解の不変性が成立しない。これは波動関数の確率振幅に対する連続の方程式が満たされないことを意味する。それゆえ  $\Phi_{\text{BCS}}$  は電子数あるいは電荷を保存しない。つまり超伝導状態は電荷あるいは電子数の固有状態ではない。これは  $\Phi_{\text{BCS}}$  が電子数の異なる状態の重ね合わせで表わされることから明らかである。しかし、この対称性の自発的破れを回復するのは、通常の型の Nambu-Goldstone ボゾン、 $\mathbf{q} = 0$  を除いた  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  の極限で  $\varepsilon(\mathbf{q}) \rightarrow 0$  となる素励起ではない。実際、そのような素励起は存在しない。その理由は金属の超伝導は、構成粒子を実質的に中性と見なし得る  $^3\text{He}$  の超伝導とは異なって、背景となる金属正イオンの振動と結合して運動する伝導電子は遮蔽効果を通じてそれぞれの電荷を実際に効かせている現象であるからである。そこでは遮蔽効果と表裏の、あるいは相補的關係にある電子間クーロン相互作用の長距離部分の演ずる集団運動の自由度の存在を考慮に入れなくてはならない。正常金属と超伝導の両状態はそれぞれ異なるヒルベルト空間で表示される。両空間は無限次元の自由度あるいはそれと同等と見なせる程度に膨大な自由度を有する。それゆえ実質的に直交している。ユニタリー変換を通じて相互に繋がった有限次元系の関係にはない。基底状態の対称性が  $\hat{H}$  の対称性より低下している状況に関連して、有限系と凝縮系の間

に理論的取り扱いの違いが生ずるのはこの点である\*<sup>15</sup>。超伝導状態を表示するヒルベルト空間の自由度の完全性を保証するため電子の集団励起の存在、すなわち基底状態および低励起状態では凍結していて働かない中間エネルギー領域に位置するプラズマ励起  $\hbar\omega_{pl}$  の自由度を考慮に入れば、位相変換に対する解の不変性、つまり電子数の保存則は回復される。それによって BCS 理論はマイスナー効果とも無矛盾であることが P.W. アンダーソンをはじめとする多くの人々の研究によって確認された。金属の超伝導において電荷の保存則を回復する Nambu-Goldstone ボゾンは  $q \rightarrow 0$  の極限で零ではなく有限値  $\hbar\omega_{pl}$  を取るプラズマ励起であることが判明した。

他方、正常な金属状態の研究はバンド理論に基づいて、その諸性質を最も特徴づける波数空間におけるフェルミ面の形状とその付近での電子の低励起状態についての詳細な知識を必要とする。現在のバンド理論は、1 電子近似の見かけ上の失敗を関連の欠落に起因させてモット絶縁体なる概念の導入を試みた当時のバンド計算の定式化、ハートレー・フォック・スレーターの 1 電子近似の枠組みを遥かに超えて、正確に関連を含んだ基底状態に対する厳密な多体論、自己無撞着な 1 電子問題形式の密度汎関数理論 (DFT) によって基礎づけられている。

DFT による計算でも、絶縁体になるべき物質が金属と評価されてしまうとすれば、失敗の原因は、固体結晶の対称性の低下をもたらすはずの、何らかの電子的自由度を活用した秩序状態の発現を適切に考慮しそこなっているからである。バンド理論が破綻しているからではない。バンド理論によれば、結晶の単位胞あたりの電子数が奇数であれば、最高占有バンドの連続スペクトル中のあるエネルギー準位に、占有・非占有状態を区分する境界が位置することによって無限小エネルギー励起が可能な金属が実現する。そして電子数が偶数であることは占有・非占有状態の間にバンドギャップを開く絶縁体を実現するための必要条件である。単位胞を決める際にスピン秩序の発現ばかりでなく、軌道角運動量についての電子的自由度を活用した固体中の軌道秩序の発現を見逃してはならない。J. Kübler が強調しているように、軌道角運動量についての自由度は固体中で凍結していないことを認識することが大切である。バンド理論の破綻とそれを繕うモット絶縁体という考えを招くきっかけとなったのは、反強磁性を示す一連の遷移金属酸化物絶縁体、MnO, FeO, CoO, NiO の存在である。これらの酸化物は固体中で発現するスピンおよび軌道秩序を適切に考慮して改めて占有されるべき電子的自由度を数えなおせば絶縁体であるための必要条件を充足するはずである。電子間クーロン相互作用に存在の有無に関わらず、系の電子総数が占有される電子的自由度総数に等しい関係は不変である。問題の本質は、

\*<sup>15</sup> 有限の自由度数の分子系にもヒルベルト空間で表示する第 2 量子化は適用可能である。しかし実質的に無限大であると見なされ得る程度に膨大な次元数  $N$  のヒルベルト空間中の任意の二つの状態ベクトルは各成分がほんの僅かずつでも異なれば、その内積は  $e^{-\alpha N}$  ( $\alpha > 0$ ) の程度となるので実質的に直交していると見なされ得る。

相関に起因されるべきものではなく、固体中に電子的内部秩序が発現していて、それにと  
もなって占有されるべき電子的自由度が再編成されなければならないところにある<sup>\*16</sup>。

再度強調すべきは、基底状態 (定常状態) において相関が電子を局在化させることはあ  
り得ないということである。定常状態において電子を局在化させるのは原子核クーロ  
ン引力、つまり原子核電子間クーロン引力エネルギー  $V_{en}$  である。DFT は断熱近似の範疇

<sup>\*16</sup> モット絶縁体という概念は誤まった相関描像に依拠した誤信である。この概念は例えば平衡核  
間距離より充分隔たった核間距離において起る、 $H_2$  分子の独立な 2 個の H 原子状態への解離過程  
において、電子を棲み分けさせ局在化させるという非定常状態に特徴的な電子間クーロン斥力によ  
る相関をヴィリアル定理によって安定性が保証される定常状態における相関と取り違えることから  
生じている。定常状態において相関が系の安定化の主導権を握ることはあり得ない。A.H. ウィルソ  
ン (1931) が最初に 1 電子近似の枠内で論じた金属、半導体、絶縁体の分類は現在では DFT (1965)  
によって多体論的に正当化されている。原子核と電子からなる系の基底状態が断熱近似の範疇で  
自己無撞着な 1 電子問題形式の枠組みで厳密に取り扱え得ることは系の安定化において主役を演  
ずる唯一負で絶対値最大の  $V_{en}$  の支配性を含意している。この意味でバンド理論 (DFT) の有効性  
はヴィリアル定理によって支えられているともいえよう。問題は固体中で実際に発現しているス  
ピンおよび軌道秩序に関連する電子的自由度の把握とそれに適した交換・相関エネルギー汎関数  
の取り扱いにある。スピンおよび軌道秩序の発現は結晶の対称性を低下させ、ヤーン・テラー効果  
をとともなう。つまり軌道縮重を解いて占有非占有軌道を再編成させて新規な電子構造を実現する。  
その際、唯一負の主要エネルギー  $V_{en}$  の低下を通じて全クーロン相互作用エネルギー  $V$  の一層の  
安定化がもたらされる。見かけ上のバンド理論の破綻を繕うモット絶縁体という概念はハバード  
模型による相関描像に依拠している。この画一的な筋書きはス波弘行著「固体の電子論」パリティ  
物理学コース、丸善 (1996) によって近年わが国に遍く広められた。しかしハバードによる相関描  
像は実は誤謬である (後ほど詳述)。

ここでバンド理論に密接に関連する多体論的基礎事項を簡潔に論じておこう。ハートレー・フォッ  
ク (HF) 法は、金属に適用すると、交換項の非局所性 (状態依存性) に原因して、占有バンド幅を不  
自然に拡げて一般に状態密度を過小評価し、特にフェルミ準位での状態密度を零にするという解  
析性の異常をもたらす。この異常は物理的に本物ではないので交換項を全占有状態について平均  
した局所形を代わりに用いて異常を回避するとともに計算の便宜を図るという実用主義がスレー  
ターによって考案された。DFT はスレーターの考えを相関をも含めて厳密な多体論に基づいて正  
当化したことに相当する。

他方、HF の交換の困難性は標準型の HF 方程式の解についてのクーブマンズの解釈を相関と緩  
和の双方を取り込むように一般化する標準的多体論によって正式に解決された。この状況は金属  
に対する均一電子液体模型を用いて説明するのが賢明である。この模型は金属中の正イオン格子  
を均一正電荷背景に置き換え、均一正電荷密度間クーロン相互作用、均一電子密度間のハートレー  
相互作用および均一電子密度均一正電荷密度間クーロン相互作用の 3 者を完全に相殺させて均一  
電子系における電子間の交換・相関の研究を意図したものである。それゆえ物質の安定性を含意  
するヴィリアル定理から乖離するが、金属についての交換の困難性を正式に解決した上で、更に  
交換・相関の知識を深める目的には適している。

この均一模型を特徴づけるのは運動エネルギーに対する交換・相関エネルギーの大きさの比の

目安を与える無次元パラメーター  $r_s$  である。つまり模型の展開パラメーターは  $r_s$  である。 $r_s$  展開 (高密度展開) は収束半径零の漸近展開である。 $r_s$  は電子 1 個当たりの体積  $\Omega/N$  に相当する球の半径をボーア半径  $a_0$  で測ったものに相当する,  $\Omega/N = n^{-1} = 4/3(r_s a_0)^3$ 。高密度では  $r_s$  は小さく、運動エネルギーは交換・相関エネルギーよりずっと大きい。電子密度の低下、つまり  $r_s$  の増加にともなって二つのエネルギーは大きさを逆転する。現実の金属で実現しているのは金属 (あるいは中間) 密度領域と呼ばれ  $1.8 < r_s < 5.6$  に相当する。

高密度領域 ( $r_s < 1$ ) で有効な理論は 1950 年代に解明され、乱雑位相近似 (RPA) と呼ばれる。RPA は遮蔽をハートレー近似の精神で取り扱う。それゆえ長距離相関が主要部分である高密度領域で有効である。 $r_s$  が 1 を超えて増加するに従って、RPA の取り扱いを超えたパウリの排他原理に由来する交換およびクーロンによる中短距離相関の重要性が増加する。そのため RPA は金属密度領域では定量的には勿論定性的にも有効ではない。

この領域で有効な理論は 1950 年代以来の宿題であったが現在ではほとんど完成している。その理論の概略を述べよう。金属密度領域における相関エネルギー  $E_c$ 、対相関関数  $g^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$  などの定量的評価には長距離 (あるいは長波長) 相関の取り扱いに適した RPA と短距離 (あるいは短波長) 相関の取り扱いに本質的な粒子・粒子梯子型相互作用の無限系列の間を、パウリの排他原理に則して直接および対応する交換過程を必ず対にして、内挿する方法が有効である。RPA は 2 次および高次の相関項の中でクーロン相互作用の同一波数成分  $4\pi e^2/q^2$  の繰り返しのみから構成されることに原因して  $q/p_F \ll 1$  の極限で各次で最も発散する項をまとめたものに相当する。そこではクーロンの異なる波数成分間の mixing が全く考慮されていない。また、RPA は 2 次および高次の交換を欠くため本来異なるべき平行と反平行な電子対間の相関を同等に扱ってしまっている。そのため、スピンに依存した対相関関数  $g^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$  のフーリエ変換、 $S^{\sigma\sigma'}(q)$  の相関成分  $S_c^{\sigma\sigma'}(q)$  は RPA では次のように与えられる。

$$S_c^{\uparrow\uparrow}(q) = S_c^{\uparrow\downarrow}(q) = -\frac{3}{8}(q/p_F) + \frac{1}{4} \left( \frac{4\alpha r_s}{3\pi} \right)^{-1/2} (q/p_F)^2 + \dots \quad (5)$$

$$\alpha = \left( \frac{4}{9\pi} \right)^{1/3} = 0.521062\dots \quad (6)$$

HF 成分は、

$$S_{\text{HF}}^{\uparrow\uparrow}(q) = \begin{cases} \frac{3}{4}(q/p_F) - \frac{1}{16}(q/p_F)^3, & q/p_F \leq 2 \\ 1, & q/p_F \geq 2 \end{cases} \quad (7)$$

$$S_{\text{HF}}^{\uparrow\downarrow}(q) = 0 \quad (8)$$

2 次および高次の交換を考慮すれば、 $S_c^{\uparrow\uparrow}(q)$  と  $S_c^{\uparrow\downarrow}(q)$  は上記の  $O(q/p_F)$  と  $O(\{q/p_F\}^2)$  の双方の項において符号のみ異なる  $r_s$  に依存する余分の項がそれぞれ付け加わって分離される。RPA で

評価されたスピン平均した対相関関数  $g(\mathbf{r})$  のフーリエ変換  $S(q) (= S_{\text{HF}}^{\uparrow\uparrow}(q) + S_c^{\uparrow\uparrow}(q) + S_c^{\uparrow\downarrow}(q))$  は  $q/p_F \ll 1$  の場合の次の正確な形を与える。

$$S(q) = \frac{1}{2} \left( \frac{4\pi r_s}{3\pi} \right)^{-1/2} (q/p_F)^2 + \dots = \frac{\hbar}{2m\omega_{\text{pl}}} q^2 + \dots \quad (9)$$

長距離相関は、 $q/p_F \ll 1$  の場合の  $S_{\text{HF}}^{\uparrow\uparrow}(q)$  の個別励起の寄与  $O(q/p_F)$  を遮蔽によって  $O(\{q/p_F\}^5)$  に劇的に減少させ、その代わり、集団励起であるプラズマ振動からの寄与  $O(\{q/p_F\}^2)$  を登場させる。この解析性の変化は個別に発散する多体摂動項を無限和して収束させることによって実現する。

他方、短距離相関を表わす 粒子・粒子梯子型相互作用型系列はどの次数の項も  $q/p_F \gg 1$  の極限で  $g^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$  のフーリエ変換、 $S^{\sigma\sigma'}(q)$  の支配的漸近項に寄与することで特徴づけられる。

$$S^{\uparrow\downarrow}(q) = -\frac{4}{3} \frac{\alpha r_s}{\pi} \left( \frac{p_F}{q} \right)^4 g^{\uparrow\downarrow}(0) + \dots, \quad S^{\uparrow\uparrow}(q) = 1 + 4 \frac{\alpha r_s}{\pi} \left( \frac{p_F}{q} \right)^6 \frac{d g^{\uparrow\uparrow}(r)}{d(p_F r)^2} \Big|_{r=0} + \dots \quad (10)$$

ここで  $S^{\uparrow\downarrow}(q)$  の  $(p_F/q)^4$  のオーダーの漸近形はスピン反平行な電子間の 2 次および高次の梯子相互作用から生じる。他方、 $S^{\uparrow\uparrow}(q)$  の  $(p_F/q)^6$  のオーダーの漸近形はスピン平行な電子間の 2 次および高次の直接および対応する交換過程の梯子相互作用間の相殺の結果生ずる。粒子・粒子梯子型相互作用系列のもう 1 つの特徴はクーロン相互作用の異なる波数成分間の mixing が最も完全であることである。つまり 2 つの粒子状態間の多重散乱無限系列ではやりとりする運動量  $\hbar q$  の大きさに上限がなく零から無限大までに及ぶ様々なクーロン相互作用の波数成分の間の混合が可能となる。これらの性質は RPA 無限系列と全く対照的で短距離相関の記述に本質的であることが納得されよう。  $E_c$ 、 $g^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r})$  の高精度評価は上記の内挿法で十分であるが、準粒子エネルギー  $E(p)$  の波数依存性、有効質量比  $m^*/m$  の  $r_s$  依存性についての定性的・定量的評価は格段に精緻な理論が要求される。この目的には自己エネルギー関数  $\Sigma(\mathbf{p}, \varepsilon[G])$  の  $G$  の汎関数としての正確な知識が不可欠である (後述)。

長距離相関の物理的内容を簡潔に述べよう。電子液体における電子間のクーロン相互作用  $4\pi e^2/q^2$  の長波長成分 ( $q < q_c$ ,  $q_c$ : プラズマ振動の短波長限界波数) は本来この系の間エネルギー領域で良く定義された多電子の集団運動、プラズマ励起  $\hbar\omega_{\text{pl}}$  に割り当てられている。それゆえ  $\hbar\omega_{\text{pl}}$  より低エネルギー領域では、これらの長波長成分は凍結されている。つまり実質的に長波長成分が作用しないように、クーロンの短波長成分 ( $q > q_c$ )、すなわち遮蔽されたクーロン相互作用のみ電子間に働くように多電子は相互に回避運動を行なっている。動的に遮蔽されたクーロン相互作用  $W$  はこの系の特徴であるプラズマ励起と遮蔽という相補的な長距離相関効果をまとめて記述するのに不可欠な概念である。

L. ヘディンと S. ルンドクヴィスト (1969) は電子液体を多体参照系として一般化されたクーパマンズの定理に基盤を据えたバンド理論を最初に提唱した。彼らは多体論的 1 電子グリーン関数  $G(\mathbf{p}, \varepsilon)$  の満たす方程式 (ダイソン方程式) において交換・相関ポテンシャルの役割りを演ずる自己エネルギー関数  $\Sigma(\mathbf{p}, \varepsilon[G])$  の評価に際して交換と金属に特徴的な長距離相関の主要部分を不可分



での多電子系の基底状態に対する厳密な多体論である。それは、最高占有準位<sup>\*17</sup>の評価を除けば、理論の構成上系の励起スペクトル(準粒子エネルギー)を厳密には提供しない。しかし固体中の電子的内部自由度を適切に考慮して交換・相関の取り扱いが精確であれば、金属・非金属を区別する能力を内蔵している。また金属および絶縁体の双方について占有・非占有状態の境界付近に限れば、KS方程式のスペクトルは系の本当の励起スペクトルに対する相当良い近似を提供する。

にまとめて動的に遮蔽されたクーロン相互作用  $W$  を導入することによって交換のもたらす解析性の異常を除去する  $GW$  近似(RPA と同等である)を論じた。解析性の異常(占有バンド幅を異常に広げ状態密度を一般に過小評価して特に有効質量  $m^*$  を零にする誤り)はクーロンの長距離性と金属に特徴的な巨視的規模に渡る均一電子密度領域の存在の組み合わせに起因する。同じ原因で相関についての2次および高次の多体摂動項は高次ほどより強く発散する項を含んでいる。その中でクーロン相互作用の同一波数成分  $4\pi e^2/q^2$  の蓄積のため  $q \rightarrow 0$  の極限において各次数で最も発散する項に着目して部分的に無限和して発散を抑えて交換とまとめて取り扱えば解析性の異常は完全に相殺される。 $GW$  近似に欠けているヴァーテックス補正  $\tilde{\Lambda}$  の金属密度領域での重要性について彼らは勿論気がついてはいたが先ずは標準的多体論の立場から HF 法を超える物理的意義を重視したのである。そして彼らは1電子スペクトル関数  $A(\mathbf{p}, \varepsilon) (= \pi^{-1} |\text{Im } G(\mathbf{p}, \varepsilon)|)$  という多体論的概念が1電子近似である HF 法を超えて相関を取り入れた本格的な多体論的バンド理論の主演となるべきことを最初に指摘した。金属のバンド理論はフェルミ準位のごく近傍の低励起状態についてのみ意義があるように考えられていたが、スペクトル関数  $A(\mathbf{p}, \varepsilon)$  はフェルミ準位近傍で鋭いピークを示すばかりでなく最も減衰の大きいプラズマ振動数程度励起したエネルギー領域でも幅のあるピークとして背景から明瞭に区別され得ることが彼らの研究グループの計算から判明した。つまり金属のバンド理論は低励起のみならず全ての励起エネルギー領域について有効なのである。

$A(\mathbf{p}, \varepsilon)$  のピークの位置、つまり準粒子エネルギー  $E(\mathbf{p}) (= \varepsilon_{\mathbf{p}} + \Sigma(\mathbf{p}, E(\mathbf{p})[G]), \varepsilon_{\mathbf{p}} = \hbar^2 p^2 / 2m)$  における交換・相関の寄与  $\Sigma(\mathbf{p}, E(\mathbf{p})[G])$  の金属密度領域での定性的定量的評価は有効性が高電子密度に限られる  $GW$  近似では達成され得ない。動的に遮蔽されたクーロン相互作用  $W$  の概念とパウリの排他原理の要請を無矛盾に融合したことに相当する最精緻な多体論的方法によって(後述)  $\Sigma(\mathbf{p}, E(\mathbf{p})[G]) (\approx \Sigma(\mathbf{p}, \varepsilon_{\mathbf{p}}[G_0]))$  は全金属密度領域に渡って  $|\mathbf{p}|$  の緩やかな増加関数であることが解明されている。つまり金属における交換・相関は占有バンド幅を僅かであるが増加させる。

<sup>\*17</sup> KS方程式の最高占有準位エネルギーの大きさは原子、分子、クラスターなどの有限系および凝縮系(固体)の双方に対して系のイオン化エネルギーの値に等しいことが証明されている。またKSフェルミ面の形状は準粒子のフェルミ面(本当のフェルミ面)形状から僅かにずれていることが証明されている。均一電子液体の極限においてフェルミ波数  $k_F$  付近でのKSエネルギー  $E^{\text{KS}}(k)$  と準粒子エネルギー  $E(k)$  を比較すれば、 $E^{\text{KS}}(k) = \mu + \hbar^2 k_F (k - k_F) / m + \dots$ 、 $E(k) = \mu + \hbar^2 k_F (k - k_F) / m^* + \dots$  となる。ここで  $\mu$  は化学ポテンシャル、 $m^*$  は電子液体の有効質量である。正しく評価された質量比  $m^*/m$  の値は  $r_s \rightarrow 0$  の極限值1から  $r_s$  とともに高密度展開に従って減少する傾向をそのまま保持して全金属密度領域に渡って  $r_s$  の緩やかな減少関数となる。1からのずれは最低金属密度でも7-8%程度である。半導体におけるKSギャップ  $E_g^{\text{KS}}$  と準粒子ギャップ  $E_g$  は  $E_g^{\text{KS}} + \Delta_{xc} = E_g$ 、 $E_g \gg \Delta_{xc} > 0$  によって関連づけられる。 $\Delta_{xc} = \Delta_x + \Delta_c$  において正の  $\Delta_x$  と負の  $\Delta_c$  との間に大きな相殺があつて正の  $\Delta_x$  が幾分優位であることが知られている。フェルミ準位および占有非占有境界付近に限れば、KSエネルギーは状態密度を幾分過大評価するが、しばしば強調されるほど準粒子エネルギーとの差は大きなものではなく、むしろ良い近似になっている。

シュレーディンガー方程式を物質に直接適用する *ab initio* な研究は従来いくつかの近似の下で地道に進められてきた。他方  $\hat{H}$  から出発せず、凝縮系の示す興味深い各現象ごとに直観と洞察を働かして、その本質と考えられる部分を抽出し単純化した模型ハミルトニアンに頼る研究手法は固体電子論における主流として長年続けられてきた。現象の模型化は本来「模型の意義と限界」について検証を要する。模型ハミルトニアンは物質の統一的記述が可能な  $\hat{H}$  から乖離する結果、ヴィリアル定理をもはや順守し得ない。物質現象の多様性を根底で貫くヴィリアル定理という  $\hat{H}$  の根幹的属性に由来する演繹的普遍性にむしろ囚われずに、模型化は直観力と洞察力に訴えて各々の現象に固有な本質的な部分の直接把握を大胆に狙うわけである。

模型化はしばしば有効な先駆的研究方法である。しかし現実の物質現象は常に単純化された模型の自然な延長上にあるように造られているわけではない。いわゆる断熱的接続という概念は、理想フェルミ気体と正常金属状態の間、または理想ボーズ気体と現実のボーズ・アインシュタイン凝縮体の間における素励起の基本的性質についての解析的な接続性を除けば、P.W. アンダーソンが強調する程広範な有効性を発揮するわけではない。物質科学を二つの基本概念で特徴づけるとすれば、物質の安定化の仕方についての一意性を意味するヴィリアル定理  $2T + V = 0$  と不安定性定理としての広義の一般化されたヤーン・テラー定理であろう。

認識すべきは「凝縮系の示す興味深い現象の本質が全て模型化によって捉えられ得ると考えるのは誤謬である」という厳然たる真実である。言い換えれば、基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  から出発して演繹的研究を推進しなければ決して正しく解釈され得ない現象が存在することを忘れてはならない。

前述のように Fe、Co、Ni における金属強磁性はまさに模型化によっては捉えられ得ない典型的な実例である。単純化された模型に漸次修正を加えても現実の金属強磁性に接続し得ないのである。密度汎関数理論 (DFT) における交換・相関エネルギー汎関数  $E_{xc}[n]$  の取り扱いについて現在利用し得る近似 (LDA, GGA) は精度不足のためヴィリアル定理の視点から強磁性状態の安定性について詳細な解析は実行されていない。しかし、繰り返すが実は 30 年も以前 (1978) にこれらの金属における強磁性の発現機構は見事に解明されているのである<sup>\*18</sup>。問題はむしろこの事実が公正に普及されない点にある。

<sup>\*18</sup> MJW の著した “Calculated Electronic Properties of Metals” (1978) は、原子番号  $Z$  と結晶構造を入力として、次の 3 つの近似の下に  $Z = 49$  までの 32 個の全金属の様々な電子的性質を評価している。(i) 交換・相関エネルギー汎関数の取り扱いに際して、金属を局所的に均一電子液体と見なして、スピン分極した均一電子液体の交換・相関エネルギーの密度依存性の知識を借用するスピン分極局所密度近似 (spin-polarized LDA あるいは LSD) を用いる。(ii) 電子密度の空間的分布についてマフィンティン近似、つまり電子密度は各金属の採る稠密結晶構造 (fcc または bcc、Co は実際には hcp であるが計算の便宜上 fcc と仮定している) に配列した原子核を中心として重

誤解を避けるため断っておくが、ヴィリアル定理に反するという理由で模型化は物理現象の本質を記述し得ないと主張しているわけではない。模型化は、例えば、BCS 理論のように超伝導現象の本質の解明に輝かしい成功を収めた。しかし見事成功する場合にも模型化は自らの適用範囲を限定するとともに、当該現象を発現する一群の物質の各々の個性には一定の距離を置いてしか近づけないように始めから規制されている<sup>\*19</sup>。

なり合わないように接触した球の内部では球対称、球間では一定と仮定する近似、(iii) 相対論効果の無視。32 個の金属全てに対する近似 (i)(ii)(iii) の共通適用は原子番号  $Z$  の変化に伴う計算された物理量の傾向を一層信頼され得るものになっている。MJW は電子の空間、運動量、エネルギーにおける分布、固体の全エネルギー、凝縮エネルギー、平衡核間距離、圧縮率、原子と固体間の電子密度の差、交換・相関によって補強される常磁性帯磁率  $\chi/\chi_0 (= 1/[1 - JN(E_f)])$  を 32 の金属について系統的に計算した。その結果、原子番号  $Z = 26, 27, 28$  の 3d 遷移金属 Fe, Co, Ni のみが強磁性状態への不安定性に対する充分条件、 $\chi/\chi_0$  の値が負になる (あるいは 異常に増加する) ことが確認された。実際これらの金属について計算された強磁性状態はより安定になることが判明した。計算された磁気能率の値も実験値と一致した。

不安定性は借用したスピン分極電子液体の交換・相関エネルギーの密度依存性に原因するものではない。電子液体では交換による強磁性への不安定化傾向が相関によって完全に相殺される。この参照多体系は強磁性にはならない。不安定性は参照 1 電子系のフェルミ準位での状態密度  $N(E_f)$  の増加と交換・相関積分  $J$  (交換のみならず相関を取り入れて評価されたスピン平行と反平行電子対間のフェルミ面上における相互作用の差) の増加の組み合わせに起因する。つまり 3d 遷移金属系列の後半に位置する Fe, Co, Ni では、フェルミ準位波動関数は主に 3d 軌道の反結合状態から構成され、その動径部分には節がないため核へ向かって収縮する局在傾向が一層強められることに原因して、 $N(E_f)$  と  $J$  の双方がともに増加することが不安定性の要因であることが解明された。

MJW は述べていないが、同書に記載されている強磁性と非磁性状態の電子密度の数値を比較すると、強磁性では平衡核間距離の増加に伴って 3d 軌道電子密度が核に向かって有意に収縮しそれに呼応して内殻電子密度が幾分膨張しているのが認められる。この電子密度変化は、原子分子の安定性についてのフントのスピン多重度則の正しい解釈 (後ほど詳述) において解明された電子密度変化に酷似している。すなわちスピン分極に伴う最外殻電子密度分布の収縮とその核近傍への浸透による内殻電子密度分布の膨張に酷似している。この電子密度分布の収縮と膨張が交換エネルギーの利得点を超えた  $V_{ee}$  の増加を代償として獲得される主要項  $V_{en}$  の低下による系の安定化を引き起こすのである。

MJW は述べていないが、LDA は HF 法と異なってヴィリアル定理を厳密には順守しないが、実は Fe, Co, Ni など 3d 遷移金属原子の安定性についてのフントのスピン多重度則を定性的に正しく解釈する (佐々木泰造氏の私信)。HF 法はフント経験則に一致する  $LS$  状態のエネルギー順序を再現し定性的に正しい解釈を与える。つまり  $S$  最大状態の最安定性は、交換エネルギーの利得ではなく、その利得点を超えた  $V_{ee}$  の増加を代償として得られる  $V_{en}$  の低下に起因する。他方、LDA は、原子系に適用された場合相関を過大評価するけれども、相関よりもずっと重要な交換を過小評価することに起因して原子系の全エネルギーを HF 値よりも高く見積もってしまう。この深刻な欠陥にも拘らず LDA は同一電子配置から生ずる  $LS$  状態のエネルギー順序を定性的に正しく与える。これは LDA の局所的な交換・相関ポテンシャルがハートレー核遮蔽を短電子間距離で低下させて最外殻電子軌道を核に向かって収縮させることによって  $V_{en}$  を安定化させるからである。その際、 $S$  最大状態における  $V_{ee}$  は最大量のフェルミ孔の関与にも拘らず最大に増加することを強制される。

<sup>\*19</sup> 「固体の諸様相」(1977) で金森順次郎は模型化の限界を的確に論じている。「しかし、どの

超伝導と磁性は、固体物理の代表的な二つの際立った現象として、あたかも性格の同質な研究課題であるかのような印象を与え兼ねないようにしばしば記述される。しかし両者は、現象の本質がモデル化可能か否かという点で質的に異なった範疇に属す研究課題として区別されるべきである。多彩な磁性現象の解明は一般的なモデル化が本来不可能である。そこでは基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  から出発して、ヴィリアル定理に則して個々の多電子系の安定性をパウリの排他原理と矛盾なく相関を含めて非常に高い精度で定量的に追及しなくてはならない。この意味で超伝導の本質の解明に比して磁性の理論的研究は一層困難なのである<sup>\*20</sup>。

他方、現象の本質がモデル化可能であるためには、例えば BCS 理論や近藤理論のようにフェルミ面の存在とその近傍の電子の低励起状態に関わる現象であること、つまりモデル化を正当づける何らかの多体論的根拠が背後に必ず潜んでいるはずである。この場合には多体摂動論に基づいて検証されたランダウのフェルミ流体論が正当化に寄与している。

分子、クラスター、そして固体などの多数の原子核を含む多電子系では、 $10^3$  から  $10^5$  倍にも達する原子核と電子の質量比の膨大さを根拠として、原子核系と電子系の運動を近似的に分離して取り扱う断熱近似あるいはボルン・オッペンハイマー近似<sup>\*21</sup> が、量子力学の登場当時以来、両系を個別に研究する実用主義的方法として採用されてきた。

実は、質量の顕著な相違を根拠として二系を分離する近似法は、量子力学ではなく、古典力学的な考えに基づいている。実際、原子核と電子から成る現実の量子的多体系では、

ような多体効果の理論においても、その出発点は 1 電子近似である。その出発点を全く現象論的な立場におくこと、すなわち物質の個性を‘自然に計算を任せた’パラメーターに帰着させることは、一般性と引換えに、物質の個性には一定限度までしか近づけないという足枷を自らに課することにもなる”

<sup>\*20</sup> J. Callaway は彼の著した “Quantum Theory of the Solid State, Part B”, p775 の中で次のように述べている。“問題の要点は金属中では電子構造が明らかに幅広く変化した全く違った形の磁気秩序が起っていることである。磁気秩序の問題は BCS 理論やその拡張によって超伝導に対して供給されたように一つの理論的枠組みで解析することは可能とは思えない。磁性が交換相互作用、つまり電子間相互作用に起因されることは真実である。” 上記 Callaway の論述の最後の文については補足と注意が必要である。というのは、磁性は根源を遡れば、確かに電子間クーロン斥力の存在に起因する。しかし系の実際の安定化において主導権を握っているのは原子核電子間クーロン引力であって、そこでは  $V_{ee}$  への交換・相関効果は  $V_{en}$  に従属的で脇役に徹している。それゆえ  $V_{ee}$  への交換効果が基底状態の安定化において主導権を握ることはあり得ない。Callaway の世代には交換相互作用という伝統的概念の呪縛は強すぎるといえる。

<sup>\*21</sup> 断熱近似とボルン・オッペンハイマー近似の間には僅かな差異がある。基本的ハミルトニアンを分割し直して  $\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{H}_e$  とする。ここで  $\hat{T}_n$  は原子核の運動エネルギー演算子、 $\hat{H}_e (= \hat{T}_e + \hat{V}_e)$  は電子系のハミルトニアンである。全系の波動関数  $\Phi_n$  は完全系を張る電子系の波動関数  $\Psi_n$  で展開される。展開係数が満たすべき方程式は容易に導かれる。断熱近似、ボルン・オッペンハイマー近似はそれぞれこの方程式に登場する非断熱項の非対角要素、全ての非断熱項を無視することに相当する。違いは  $\langle \Psi_n | \hat{T}_n | \Psi_n \rangle$  を取り込むか否かにある。

原子核系と電子系の間の運動の不可分な結合に起因する超伝導現象の存在から判断しても、断熱近似が基底状態あるいは十分な低励起状態に対して無効になる。分子系でも無効になる実例が知られている。

最も注目すべきは、原子核系と電子系の間のエネルギー授受を完全に無視する断熱近似は基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  の定常状態、つまり本物の定常状態についての必要条件である全系のヴィリアル定理  $2T + V = 0$  に反する、という厳粛な事実である。現在、全系のヴィリアル定理  $2T + V = 0$  を高精度で順守するような量子化学の計算は、簡単な分子、例えば  $\text{H}_2$ 、 $\text{HD}$ 、 $\text{D}_2$ 、 $\text{LiH}$  などについて実行されているに過ぎない。

断熱近似では、静止した一組の平衡核配置  $\{\mathbf{R}_\alpha^{\text{eq}}\}$  に対して、分離された電子系についてのヴィリアル定理  $2T_e(\{\mathbf{R}_\alpha^{\text{eq}}\}) + V_e(\{\mathbf{R}_\alpha^{\text{eq}}\}) = 0$  が成立する。つまり電子系の  $T_e$  と  $V_e$  はともに一組の平衡核配置  $\{\mathbf{R}_\alpha^{\text{eq}}\}$  をパラメーターとして評価される。ここで留意すべきは、分子、クラスター、そして固体などの多数の原子核を含む系では、電子系の各々の定常状態ごとに平衡核配置  $\{\mathbf{R}_\alpha^{\text{eq}}\}$  が変化することである。つまり、断熱近似において定義される電子系に対する平衡核配置  $\{\mathbf{R}_\alpha^{\text{eq}}\}$  は全ての定常状態に共通しているわけではない、という事実である。

全系の正確なエネルギー  $E$  は、原子核の運動を完全無視して得られる静止した平衡核配置での電子系エネルギー  $E_e(\{\mathbf{R}_\alpha^{\text{eq}}\})$  よりも常に高い、 $0 > E > E_e(\{\mathbf{R}_\alpha^{\text{eq}}\})$ 。注目すべきは、全系のエネルギーの上昇は原子核の運動エネルギーが正の量として加わるために生ずる摂動論的な結果ではないという事実である。 $10^3 - 10^5$  倍にも達する原子核と電子間の質量差にも拘わらず摂動論的な考え方は全系のエネルギーの適切な評価には無効なのである。全系のエネルギーは断熱近似下の電子系エネルギーに対比して全運動エネルギーを低下させてその低下量の丁度2倍全クーロン相互作用エネルギーを高めることによって上昇する。

ヴィリアル定理と変分的考察<sup>\*22</sup>によれば、全系の正確な全運動エネルギー  $T (= T_e + T_n)$  は、原子核の運動エネルギー  $T_n$  を余分に含むにも拘わらず、断熱近似での静止した平衡核配置における電子系の運動エネルギー  $T_e(\{\mathbf{R}_\alpha^{\text{eq}}\})$  と比較して必ずより小さくなる。因みに、分離された電子系と原子核系の各エネルギーの和からなる断熱近似における全系エネルギーの表式では、原子核の振動が平衡核配置付近の断熱面上である限り、原子核系の運動およびポテンシャルエネルギーはともに正となる。断熱近似は全系についてのヴィリア

\*22  $\hat{H} (= \hat{T}_n + \hat{H}_e)$  から  $\hat{T}_n$  を取り除いた電子系のハミルトニアン  $\hat{H}_e$  を考える。 $\hat{H}$  および  $\hat{H}_e$  の各々の基底状態について  $\hat{H}_e$  の期待値を取れば、変分から  $E - T_n > E_e(\{\mathbf{R}_\alpha^{\text{eq}}\})$  となる。二つの基底状態は各々ヴィリアル定理を満たすので、 $E = -T_e - T_n$ 、 $E_e(\{\mathbf{R}_\alpha^{\text{eq}}\}) = -T_e(\{\mathbf{R}_\alpha^{\text{eq}}\})$ 。従って不等式  $T_e(\{\mathbf{R}_\alpha^{\text{eq}}\}) - T_e > 2T_n > 0$  を得る。

ル定理に反している。

全系についての標準的多体論形式を精緻化して、バンド効果を取り込み電子間クーロン斥力相互作用と本来緊密に結合している電子フォノン間相互作用を高次まで考慮して、両系間のエネルギー授受を精確に取り込んで全系のヴィリアル定理を順守すれば、断熱近似の下での平衡核配置における電子系エネルギー  $E_e(\{\mathbf{R}_\alpha^{eq}\})$  を基準としてヴィリアル関係にある位置に正確な全系エネルギーが出現する。すなわち  $2\Delta T + \Delta V = 0$ 、 $\Delta T < 0$ 、 $\Delta V > 0$ 、 $\Delta E = \Delta T + \Delta V = -\Delta T = \Delta V/2 > 0$  が成立する。ここで  $\Delta T = T - T_e(\{\mathbf{R}_\alpha^{eq}\})$ 、 $\Delta V = V - V_e(\{\mathbf{R}_\alpha^{eq}\})$ 、 $\Delta E = E - E_e(\{\mathbf{R}_\alpha^{eq}\})$  である。

BCS 理論を超えて高温超伝導を含む超伝導現象一般について理論的研究の進展を図るためには、電子フォノン間相互作用と電子間クーロン斥力相互作用の間の結合をバンド効果をも反映して記述し得る精緻な多体論的研究<sup>\*23</sup> を通じて、全系のヴィリアル定理の高精度順守を図ることが必須である、と考えられる。つまり基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  に基づく多体論の立場から、BCS のギャップ方程式を超えて、フォノンの励起と吸収を介した電子間の遅延的な有効引力の詳細を把握しなくてはならない。

なぜなら、その導出から明らかなようにヴィリアル定理は  $\hat{H}$  によって記述される現象である限り、多体系の量子統計性に無関係に、成立するからである。クーロン相互作用する原子核と電子からなる多体系である限り、電子フォノン間相互作用に起因するフェルミ面近傍での電子構造の抜本的な組み替え、すなわち素励起のフェルミ型からボゾン型への変革による相転移が起ろうとも、また特に安定なヘリウム原子  $^4\text{He}$ 、 $^3\text{He}$  のような複合粒子からなる量子多体系においても、定常状態である限りヴィリアル定理は必ず順守される。

場の理論形式は超伝導の諸性質、マイスナー効果、永久電流、ジョセフソン効果などの巨視的量子効果の記述には必須な数学的道具立てである。量子場の概念は確かに創発的である。しかし元を辿れば、原子核と電子から成る定常状態とその諸性質は全てヴィリアル定理によって拘束され、パウリの排他原理による交換も電子間クーロン斥力による相関も定理の支配下にある。

全ての金属は絶対零度に充分近づけば超伝導を発現する可能性が非常に高い、と現在では考えられている。言い換えれば、金属の基底および低励起状態には断熱近似は適用され得ないと予測されている。超伝導状態は正常金属状態より、フェルミ準位付近での電子スペクトルが原子核と電子の両系間の不可分な結合の結果、抜本的に変化される部分につい

<sup>\*23</sup> 高田康民は彼の著書「多体問題」朝倉書店 (1999) の中で次のように述べている。“しかし、最終的には、エリアシュバーク理論を大改定して  $H_{\text{el-ph}}$  のほかに電子間クーロン斥力による交換・相関効果まで取り込んだ理論を開発し、それを駆使して議論しなければ、高温超伝導の問題は最終的な決着を迎えない。” エリアシュバーク理論は標準的多体論形式に基づいて異常な金属状態、つまり超伝導状態についての多体論的 1 電子グリーン関数に依拠してクーパー対励起を記述する。

て比較すれば、1 電子当たり  $10^{-3}$  eV 程度以下のエネルギー利得によって安定化される。全系について比較すれば、1 電子当たり  $10^{-7}$  eV 程度の利得にすぎない。

正常金属のフェルミ準位近傍の低励起電子状態は無限に縮重している。従って極低温でのフォノンの励起エネルギーは電子系の隣接する断熱エネルギー面の間隔を容易に超えてしまう。つまり断熱近似が有効であると期待される条件は始めから破られている。フェルミ面についてのクーパー不安定性は、本質的には、原子核と電子からなる集合体についての一般的な不安定性定理の意味で、物質の安定化の仕方についての一意性を意味するヴィリアル定理に対比すべき概念として将来導入され得ると考えられる広義の一般化されたヤーン・テラー定理に属すものと解釈されよう。繰り返せば、超伝導現象全般について本格的に理解を深めるには、標準的多体論形式の精緻化に際して全系のヴィリアル定理の順守は必須条件である、と考えられる。

超伝導は原子核と電子の両系間の断熱近似を超えた不可分な結合に由来する現象ある。絶対零度 0K における絶対安定および鞍点状の準安定な基底状態として、超伝導および正常金属状態の間の全エネルギーを比較すれば、ヴィリアル関係が成立するはずである。この関係は、基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  によって記述され得る物理現象である限り、多体系の量子統計性に無関係に成立するからである。

クーパー対の重心運動についての運動量空間でのボーズ・アインシュタイン凝縮体である超伝導状態への安定化は、系の全運動エネルギーを増加させ、その増加量の丁度 2 倍、全クーロン相互作用エネルギーを低下させる、と考えられる。両状態のエネルギー差は、超伝導状態の本質、完全反磁性を反映して、いわゆる臨界磁場エネルギーと関連づけられる。

BCS 理論は、超伝導と正常金属状態の間のエネルギー差のみに着目して、超伝導の発現機構の本質と関わらない部分を全て大胆に捨象した模型である<sup>\*24</sup>。金属中の伝導電子

<sup>\*24</sup> 金属強磁性の解釈は、基底状態についての自己無撞着な 1 電子問題形式の厳密な多体論、密度汎関数理論 (DFT、1965) の登場を待って、超伝導の解釈よりも更に 20 年の歳月を必要とした。これは磁性問題の非常な困難性を物語っている。超伝導と金属強磁性は前述のように現象の本質がモデル化可能か否かという観点から区別され得る。それにもかかわらず両現象を見事に解釈した BCS 模型 (1957) と DFT に基づく MJW の定量的研究 (1978) は現象の捉え方において類似した側面を共有する。つまり絶対零度 0K での超伝導と正常金属状態の間、および強磁性と非磁性状態の間のエネルギー差が比較すべき二状態の各々のエネルギーの評価における絶対誤差よりも遥かに小さいという点である。

実際 MJW は現実の不均一電子系を局所的に均一電子液体と見なして金属密度領域での電子液体の交換・相関エネルギーの密度依存性の知識を借用する局所密度近似 (LDA) に頼って交換・相関エネルギー汎関数を表現せざるを得なかった。最も注目すべきは、MJW は電子の最も局在している原子芯から生ずる LDA の主要誤差が比較すべき二状態の間で都合よく相殺することを活用している点である。二状態の各々における絶対誤差は実は二状態間エネルギー差よりも 1 桁以



は原子芯 (原子核とそれに強く束縛された閉殻電子) の結晶格子を歪ませながら運動する。原子芯は電子に比して  $10^3$  から  $10^5$  倍も質量が重いので、格子の歪みの緩和はフェルミ準位近傍の電子の素早い運動に比して非常に遅い。格子の歪みを引き起こした電子が充分遠方に去っていった後から来た別の電子は背後に残された金属イオン格子の分極を“感ずる”。その結果 2 電子間には、動的に遮蔽されたクーロン斥力と比較しても充分遅延した

上大きい。金属の凝縮エネルギーは構成原子の孤立状態と金属状態のエネルギー差を表わす。その適切な評価は比較すべき両状態に対して同精度の近似の適用を要求する。それが現在の所 LDA なのである。原子状態だけなら HF 法を遥かに超えてヴィリアル定理を高精度で順守するような非常に正確な評価が可能である。LDA は交換項の非局所性に起因する HF の状態密度の過小評価傾向を回避する利点を示すけれども、実は相関を含むにもかかわらず、相関を欠く HF よりも原子の全エネルギーを高く見積もってしまう。この欠陥の原因は、相関エネルギーに対比した交換エネルギーの比率が原子では金属中の伝導電子系におけるよりも 1 桁程度大きい状況下で、LDA が交換を過小評価して相関を過大評価することにある。原子分子では、相関エネルギーは全エネルギーの 1% 程度 (相関エネルギーの絶対値は 1 電子あたり 1 eV 程度であることは金属中の伝導電子系と共通するけれども) に過ぎず、相関はさておき交換を先ず正確に評価することがこれらの系では肝心なのである。相関の過大評価は均一電子液体の高密度領域における属性である相関エネルギーの対数的増加の振る舞いに起因する。原子中の核近傍での高密度領域は強い核クーロン引力に原因して電子密度の最も著しい不均一性、つまり急勾配を伴っているので均一電子液体の相関の情報の適用が最も不向きである。原子中の高密度領域を局所的に均一電子液体と見なしてその相関エネルギーの密度依存性の情報を借用するのは本質的に無理なのである。LDA が電子構造の計算で予想以上の成功を収めた理由は詳細に解析されている。中程度に局在した電子密度領域における交換の過小評価と相関の過大評価の相殺傾向、クーロンが長距離力であることから生ずる様々な誤差の相殺傾向は LDA に有利に働いている。系の電子密度が交換・相関孔の拡がりによってほぼ均一であれば LDA は有効である。実際には孔の拡がりや原子の大きさ程度であるから LDA の現実系への適用は形式的には正当化され難い。にもかかわらず予想以上にうまくいったのは 2 つ理由による。第一に LDA の意味する準粒子、電子とその周囲の交換・相関孔をまとめたものは中性に固定されている。総和則  $\int d\mathbf{r}' n^{\sigma'}(\mathbf{r}') (g^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1) = -\delta_{\sigma\sigma'}$  は系中の任意位置  $\mathbf{r}$  に存在するスピン  $\sigma$  の電子の周りから他電子が排除されたことによる局所的中性を意味する。この局所的中性からの非常に小さなずれもクーロンの長距離性のため深刻な誤差を招く。この点 LDA は全く安全で rigid に中性を保証する。第二に全エネルギーは交換・相関孔の球平均にのみ依存するので、系の不均一性によって誘起される孔の歪みの多くには不敏感である。しかし交換孔を中心からずらす非均一性には敏感である。GGA は不均一な局在電子系に対する LDA の主要誤差である交換の過小評価、つまりハートレー項に紛れている自己相互作用項 (本来存在しない) の交換項による除去不全を改良すべく考案されたが LDA に対して系統的な優位性が認められたわけではない。MJW が結晶構造を *ab initio* に評価せず、原子番号  $Z$  と結晶構造を入力として、前述の 3 つの近似の下で  $Z = 49$  までの 32 個の全ての金属の電子的諸性質を系統的に評価したのは、彼らが LDA の精度不足を充分認識していたからに他ならない。計算によって結晶構造を最適化して実験と比較するには、利用可能な交換・相関の近似法が貧弱すぎるのである。結晶構造については自然が計算した結果を借用して電子的諸性質を評価せざるを得なかったのである。原子番号  $Z$  のみを入力として電子構造と結晶構造とともに *ab initio* に評価するには、LDA、GGA を遥かに越えた交換・相関の精緻な取り扱いが要求される。

先に MJW の文献、著書 (1978) がわが国で公正に引用されないことを批判した。ここで批判を繰り返す。日本物理学会誌 vol.64 no.4 (2009) は「電子状態の第一原理計算の現状と課題」と

引力が電子によるフォノン励起と吸収過程を通じて実質的に作用すると見なされ得る。この有効引力の遅延性は電子間クーロン斥力と競合せずそれを凌ぐ原因となっている。BCS 模型は原子核系の電子系へ及ぼす主要効果をフェルミ準位近傍に限られた電子状態間のみ働く遅延のない有効引力として大胆に捉え他を全て捨象している。この有効引力の根源は原子核質量の有限性と原子核電子間クーロン引力の双方にある。

BCS 模型によって記述される超伝導状態は、大胆な捨象にも拘らず、確かにフェルミ面でのエネルギーギャップの形成による運動エネルギーの増加を伴って正常金属状態に相対的に安定化している。つまり、この模型は、ヴィリアル比  $-\Delta V/\Delta T = 2$  からずれてはいるけれども、ヴィリアル定理と定性的には矛盾しない安定化の仕方を実現している。

大胆な捨象を通じて超伝導の本質の記述が可能なのは、現実の正常金属が、素励起の基本的性質に関する限りフェルミ面の存続を通じて理想フェルミ気体と接続している上に、二次相転移による超伝導相への安定化がフェルミ面付近でのギャップの出現を伴うクーパー対 (複合ボーズ粒子) 形成とそれらの重心運動についてのボーズ・アインシュタイン凝縮の同時発生に起因するからである。

現実の超伝導相における素励起も、クーパー対 (複合ボーズ粒子) の間に働く相互作用の存在にも拘らず、理想的ボーズ系における素励起と基本的性格を変えない。つまり量子多体系の素励起についての基本的性質は、構成粒子間の相互作用の詳細よりもむしろ、それらが従う量子統計性に強く支配されている。BCS 模型を正当化する多体論的な根拠はここにある。構成粒子間の相互作用が化学的には全く同一でもボーズあるいはフェルミ粒子かという量子統計性の違いから低温での物性に著しい違いが現れる実例は量子液体  $^4\text{He}$  と  $^3\text{He}$  の間に見られる。

断熱近似の範疇で電子系についてのヴィリアル定理の拘束条件の下でパウリの排他原理を順守する最も簡単な変分理論はハートリー・フォック (HF) 法である。HF 法は、系中の多電子の運動が相互クーロン斥力によって直接影響されず、多電子の存在を介して寄り

いう特集を組んでいる。DFT は、局所的な交換・相関ポテンシャルの取り扱いが計算に便利であることから、現在の所第一原理計算の主流を成している。この特集も DFT を中心に据えて展開されている。しかし誕生後 10 年以上を経て、当時の IBM の最速電算機を用いて DFT が原子番号  $Z = 49$  までの全ての金属の電子状態の実際の計算に始めて系統的に適用されることによって成し遂げられた、3d 遷移金属 Fe、Co、Ni のみの強磁性発現とその微視的機構の解明を詳述する記念すべき MJW の著書はこの特集にも引用されていない。W. コーンは勿論世界的に遍く認められている金属電子論における金字塔が第一原理計算を標榜するわが国の研究者によって全く無視されているのである。この風潮は、恐らく、わが国の磁性についての模型尊重主義的な理論研究の主流が MJW の仕事を発表当時から公正に評価することを忌避して排斥したことに端を発するものであろう。これでは次世代研究者を健全に育成することは望めない。

集まった多原子核からの合成クーロン引力場の影響の下で、各々独立に運動すると仮定する1電子近似である。その近似的多電子波動関数は、系の総電子数に等しい占有1電子スピン軌道関数の積の反対称化形式で表わされる。従ってパウリの排他原理を満たす。言い換えれば、HF法は困難な多体論の源となる電子間クーロン相互作用演算子( $\hat{H}$ 中で唯一2個の電子座標を含む)が $\hat{H}$ 中に存在しないと大胆に仮定した場合に適切な多電子波動関数形式を試行関数とする変分理論である。

周知のように、相関を欠くHF法は分子解離という平衡核間距離より離れた所で起きる非定常状態の現象を適切に記述出来ない。しかし相関を欠いても、HF法は変分理論ゆえに平衡核配置で実現する定常状態についての必要条件、ヴィリアル定理を順守できるのである。

HF法は、その変分的性格から、反対称化された一電子近似形式の範囲内での占有1電子スピン軌道の最適化を通じて、電子間クーロン斥力相互作用が諸エネルギー項の全てへ間接的に及ぼす効果を取り入れている。この意味で1電子近似の範疇で最良であり、しばしば平均場近似とも呼ばれる。変分試行関数についての諸エネルギー演算子の期待値が、電子間クーロン斥力相互作用についての一次摂動論と形式上同じであっても、変分理論に特有な占有軌道の最適化は、一次摂動論と全く異なって、理論が正確であるための必要条件、ヴィリアル定理を順守する。これはHF法が基本的ハミルトニアン $\hat{H}$ の根幹的属性を厳密に反映し得る変分理論である恩恵である。

繰り返すが、シュレーディンガー方程式の定常状態解についての必要条件、ヴィリアル定理は、もう一つの必要条件、パウリの排他原理と対等な重要性を持つというよりも、交換の及ぼす諸エネルギー項への影響の仕方について厳しい拘束条件を課すと述べる方が的確である。この意味で交換はヴィリアル定理に従属している。

一般に、HF法が原子分子の諸物理量の評価に際して定性的に、時には定量的にすら、良い結果を与える理由は、第一にヴィリアル定理の拘束条件の下でパウリの排他原理の要請を満たす、第二に原子分子の電子構造への、電子間そして原子核間クーロン斥力に相対的な原子核電子間クーロン引力の影響が、固体凝縮に主要に関与する電子状態に比して格段に強い結果、系の全エネルギーについてのHF値と正確な値の差、いわゆる相関エネルギーが全エネルギーの1%程度に過ぎない事実にある。ただし、相関エネルギーの絶対値自身は、原子分子と固体凝縮に主体的に関与する電子間に共通して、1電子当たり大体-1 eV程度である。

相関は系中で実際に働いている電子間クーロン斥力が多電子波動関数の形自身に直接及ぼす影響を記述する概念である。その概略は繰り返せば次のように述べられる。多電子系中の一つの電子に着目して多数の原子核からの合成クーロン引力場に束縛されたその電子

の運動に沿って見れば、クーロン斥力が働くので他電子はその近くから排除され遠方に押しやられる。他電子の排除された領域はクーロン孔と呼ばれる。フェルミ孔も電子間クーロン斥力の影響を受けて近距離でより深くなり遠方でその分1を超える。クーロン斥力による2電子の相対的存在確率分布の電子間短長距離における変化は勿論保存則を満たす。

クーロン孔の形成とフェルミ孔の深化は、系全体が原子核電子間クーロン引力に支配されて縮小してヴィリアル定理に則して定常状態を形成する際に、電子間クーロン斥力が本来の系の膨張による安定化傾向に反して増加を強要されるのを出来るだけ緩和しようとする性質を表わす多体論的概念である。従って繰り返して強調するが、系中の電子間クーロン斥力エネルギー項  $V_{ee}$  への相関の寄与によるエネルギー利得自体が系の安定化における主要因とは決してなり得ない。

注目すべきは、相関は電子間クーロン斥力相互作用ばかりでなく、ヴィリアル定理に則して系の全てのエネルギー項に影響を及ぼす事実である。多体系の安定性は、電子間クーロン斥力相互作用についての摂動論ではなく、物質の安定化の仕方についての一意性、つまりヴィリアル定理に則して初めて正しく解釈され得る。

電子間クーロン斥力による多電子間の複雑な相関運動とその諸効果は通常1電子近似枠内のHF変分理論を基準として論ぜられる。安定な物質における相関の様相は、 $\hat{H}$ の根幹的属性から導かれるヴィリアル定理の拘束条件の下でパウリの排他原理を満たす枠組み内での地道な多体論研究によってのみ把握され得る、極めて込み入って複雑、非常に微妙ですこぶる巧妙である。模型では決して捉えられ得ない。自然の巧妙さは人間の直観や洞察力を遥かに超えている。

ハバード模型の表わす固体の電子状態における相関描像は「水素分子結合の真実はハイトラ・ロンドン (HL) 模型と  $1s-LCAO$  の中間にある」という量子力学誕生直後に登場した素朴な考えを固体物理の研究者が敷衍したものに相当する。実際には分子結合の真実は中間にはない。HL模型は誤まった分子結合の描像の上に構築されている。 $1s$ 原子軌道のみ用いる近似範囲に限れば、確かに分子の近似エネルギーはHL模型と  $1s-LCAO$  の中間でより深い極小値を取る。つまり内挿は改良をもたらす。しかし、この内挿は分子結合の本質を記述し得ない。ヴィリアル定理に拠れば、水素分子の電子状態は本来平衡核間距離だけ隔たった二つの原子核からの合成クーロン引力場によって決められる。繰り返すが、それは一つの孤立した原子核クーロン引力場に適切な  $1s$  軌道をどのように組み合わせても記述され得ないのである。

HL模型は2電子のスピン座標の交換について反対称的で位置座標の交換について対称的な  $1s$  原子軌道から組み立てられた近似的波動関数 (1重項状態) を用いて核間距離  $R$  をパラメーターとして水素分子の基底状態を近似する。この近似には  $R \rightarrow \infty$  の極限で適切な波動関数形を有限距離  $R$  に当て嵌めようとする無理がある。そこでは  $R$  が遠距離側で

の波動関数の漸近形は考慮されず、単に 2 つの独立な水素原子の状態が記述されている。つまり 2 電子をそれぞれの原子核に棲み分けさせ局在化させるという非定常状態に特徴的な相関は全く取り込まれていない\*<sup>25</sup>。

ハバード模型の誤謬は「分子結合、固体凝縮の真実は HL 描像と LCAO 描像の中間にある」という素朴な考え採用して、例えば水素分子  $H_2$  が平衡核間距離を遥かに越えて 2 個の水素原子  $H$  へ解離する非定常状態に特徴的な相関 (HL 模型の記述を超えた)、つまり電子間クーロン斥力が主導性を発揮して 2 電子を各々の原子核に棲み分けさせ局在化させる傾向を、物質の定常状態における相関と取り違えていることにある。

正しくは、安定な物質の定常状態において電子の局在、非局在を決める要因は、電子間クーロン斥力ではなく、原子核電子間クーロン引力にある。そこではヴィリアル比  $-V/T = 2$  の条件下で斥力は引力に従属的に振舞うように強制されることに留意すべきである。言い換えれば、定常状態の形成において電子間クーロン斥力は主導性を発揮し得ないように始めから規制されているのである。固体の電子状態は、孤立原子集団からの電子状態の変化が例外的に僅かであると考えられる閉殻構造の不活性気体原子の固体においてすら、孤立原子集団側からの摂動論的考えに依存したのでは適切に記述され得ない。

ハバード模型による強相関電子系の相関描像「電子の遍歴性と局在性の相克」\*<sup>26</sup> とい

\*<sup>25</sup> C. ヘリング (1962) は非常に隔たった 2 核間距離  $R > 50 a_0$  ( $a_0$ : ボーア半径) で HL 模型が非定常状態 (平衡核配置からずれた状態) での相関を記述し損ねているため 3 重項が 1 重項状態よりも却って安定化するという不合理 (空間的な節のない 1 重項状態が本来より安定であるべきなのに反している) を示すことに気がついて不合理を是正するため長距離相関を適切に取り入れた波動関数の漸近形を導出した。

\*<sup>26</sup> 「物理学辞典」三訂版、培風館 (2005) は次のように述べている。“強相関電子系すべてをつらぬく原理的な問題は、電子の遍歴性と局在性の相克である。前者は運動エネルギーを下げ、後者は電子間のクーロン斥力を下げるが、その競合を端的に表すのがハバード模型である。”この論述は「現在の固体物理における標準的な相関描像がハバード模型によってすっかり毒されて真実を見失っている」ことを如実に物語っている。長い年月に渡って内外の多数の研究者によって受け入れられてきたからといっても、誤信は誤信なのである。ハバード模型の誤謬は、繰り返せば、平衡核配置から充分離れた分子の解離過程などの非定常状態において電子間クーロン斥力の演ずる優位性を定常状態の下での物質における電子相関の演ずる役割りと取り違えている所にある。ヴィリアル定理によれば、物質の基底エネルギー  $E$  は運動エネルギー  $T$  の負号である。どの物質も必ず  $T$  を最大にして安定化する。定常状態である限り物質が  $T$  本来の系の膨張による安定化傾向に従って安定化することはあり得ない。他方、電子間クーロン斥力エネルギー  $V_{ee}$  は唯一負の主要エネルギー、原子核電子間クーロン引力エネルギー  $V_{en}$  に従属している。つまり  $T$  と  $V_{ee}$  はともに本来の系の膨張による安定化傾向に反して系の収縮によって増加を強制される。 $T$  と  $V_{ee}$  各々の本来の安定化傾向が競合することは、定常状態である限り、決して起り得ない。定常状態で拮抗するのは、正の  $V_{ee}$ 、 $V_{nn}$  の膨張傾向を打ち負かす負の主要エネルギー  $V_{en}$  の収縮傾向に起因する全クーロン相互作用エネルギー  $V (= V_{en} + V_{ee} + V_{nn} < 0)$  の低下率とそれに従属して自らの安定化傾向に反する  $T$  の増加率である。固体電子論の研究者共同体に現在最も要求されるのはハバード模型による誤まった相関描像からの速やかな脱却である。ヴィリアル定理とそれに基づ

う概念は、物質の安定化の仕方の一意性、つまりシュレーディンガー方程式の定常状態解についての必要条件、ヴィリアル定理とその意義に照らしてみれば、全くの誤信である。

孤立原子集団に対比して、実際の分子系、凝縮系は、結合あるいは凝縮機構の相違、例えば金属と絶縁体の間の区別に全く独立に、運動エネルギー  $T$  を増加させその増加量の丁度 2 倍、全クーロン相互作用エネルギー  $V$  を低下させることによって実現する。金属と絶縁体の間の区別は、ヴィリアル比  $-V/T = 2$  の条件下で、 $V$  がその 3 成分  $V_{en}$ 、 $V_{ee}$ 、 $V_{nn}$  の間の連携を通じて負の最低値を実現する際の電子論的 (多体論的) 機構の相違にある。その結果、フェルミ面の有無を反映して 金属と絶縁体の間では、凝縮の主役を演ずる価電子密度の分布の仕方に特徴的な差が生ずる。

認識すべきは、安定な物質の電子構造と物性に見られる多様性は、系の収縮に対する全運動エネルギー  $T$  の増加率と負の全クーロン相互作用エネルギー  $V$  の低下率が厳密に拮抗して全エネルギー  $E (= T + V)$  が極小値を取り、そこでの  $T$  と  $V$  の比率が丁度 1 対  $-2$  であるという普遍性によって貫かれている、という事実である。多様性は、究極的には、系を構成する多数の原子核の電荷と質量の組み合わせ  $\{Z_\alpha, M_\alpha\}$  と 1 対 1 に対応 (分子・固体の異性体については 1 対複数に対応) して、3 成分  $V_{en}$ 、 $V_{ee}$ 、 $V_{nn}$  およびそれらと密接に関連する系の電子密度分布  $n(\mathbf{r})$ 、対相関関数  $g^{\sigma\sigma'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ 、結晶構造などの基本的物理量によって記述される  $V$  の最低化の仕方の多彩な変化に帰着する。

孤立原子集団が平均核間距離を次第に縮小して、最終的に分子結合、固体凝縮に至る過程には、3 つの性格の異なる過渡的段階<sup>\*27</sup> がある。最初の接近段階 I、つまり平均核間距

く相関描像こそ全ての物質を根底でつらぬく普遍的概念である。なぜならばそれは、人為的に考案されたハバード模型に依存したのではなく、もともとの基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  の根幹的属性から直接導かれる物質の安定化の仕方についての一意性に立脚するからである。

<sup>\*27</sup> 孤立原子集団はヴィリアル定理を順守する。最初の接近段階 I では、原子間にファンデルワールス力および高次の分散力が支配的に働き孤立原子集団エネルギーに対して  $\Delta T < 0$ 、 $\Delta V > 0$  となる。イオン結合に伴う電子移動の過程も接近段階 I に分類される。原子間の平均距離が更に縮小して異なる原子の波動関数が重なり始める逆転段階 II では、全クーロン相互作用エネルギーが減少に転じて  $\Delta T < 0$ 、 $\Delta V < 0$  となる。波動関数の重なりが更に進んで系が一層収縮すると分子結合、固体凝縮の起り得る最終段階 III に入る。そこでは、運動エネルギーが増加に転じて、ますます顕著になった全クーロン相互作用エネルギーの減少と拮抗するための状況  $\Delta T > 0$ 、 $\Delta V < 0$  が整えられ、ヴィリアル比  $-\Delta V/\Delta T = 2$  を満たす平衡核配置の所まで系を縮小して分子、固体が形成される。 $\Delta E (= \Delta T + \Delta V)$  は二つの成分とは異なって 3 つの段階 I, II, III を通ずる系の縮小に伴って単調に大きさを増加して平衡核配置での最安定値に到達する (安原, 本郷, 川添, 固体物理 39 (2004), 46-57 の第 1 図を参照)。  $\Delta T$ 、 $\Delta V$  の符号の反転から分るように、電子状態の変化は  $\Delta E$  の単調変化と異なり単調ではない。3 つの区別された段階 I, II, III に渡って起る  $\Delta T$ 、 $\Delta V$  の符号の反転に対応する多原子核の合成クーロン引力場の変容に応じて電子状態が特徴的な変化を経過して抜本的な変革を成し遂げ最後に平衡核配置での分子、固体の電子状態 (定常状態) に至る過程は摂動論的な考え方あるいは簡単な模型では追跡され得ない。

離が分子系、凝縮系における平衡核間距離より最も隔たっている所では、電子系は勿論非定常状態にある。そこでは定常状態を形成する最終段階 III での状況とは逆に、電子の運動エネルギーの低下 ( $\Delta T < 0$ ) と全クーロン相互作用エネルギーの増加 ( $\Delta V > 0$ ) の組み合わせによって、孤立原子集団と対比してエネルギー的により安定化する ( $\Delta E = \Delta T + \Delta V < 0$ )。

ハバード模型の相関描像は平衡核配置で実現する定常状態ではなく孤立原子集団側からの接近段階 I という最初期の非定常状態に対応するものである。そこでは定常状態とは異なって電子間クーロン斥力による相関が電子状態を決める際の主役を演ずる。つまり分子、固体の定常状態側から見て系を膨張あるいは解離させようとする非定常状態では、電子間クーロン斥力のもつ本来の安定化傾向が主導性を発揮するのである。

ハバード模型はハイトラー・ロンドン模型と LCAO 模型をそれぞれ電子の局在性 (強相関) と遍歴性 (弱相関) の極限に位置づけてその間に固体の電子状態の全てを当て嵌めようとする描像である。両極限がそれぞれ電子間クーロン斥力エネルギーの低下、運動エネルギーの低下によって異なる安定化の仕方をするという考えである。この描像によれば、いわゆる強相関電子系 (含モット絶縁体) と単純金属がそれぞれ反対側の極限の近くに位置づけられる。

最も低い伝導電子密度を示す単純金属 Cs ( $Z = 55$ ) では、実際には伝導電子間のクーロン孔の形成が最も発達していてスピン反平行な対相関関数の短電子間距離の極限  $r' \rightarrow r$  での値  $g^{\sigma-\sigma}(r, r)$  は、均一電子密度領域で見積もれば、全ての物質中で最も小さく 0.1 程度である。この事実を鑑みればハバード描像の誤謬は明らかである。この描像での弱相関に相当する単純金属 Cs は、実は、固体凝縮の主役を演ずる多電子の間の相関が最も強い物質なのである。

ハバード模型は、分子結合、固体凝縮の主役である原子核電子間クーロン引力を無視して電子間クーロン斥力を固体中の個々の原子内に限るという、大変粗いクーロン力の取り扱いに依存している。この模型を追求しても物質の定常状態における相関についての知見は全く得られない。金属と絶縁体を区別する起源はもちろん磁性の発現機構を正しく論ずることは不可能である。ハバード模型が基本的立場からの鋭い批判をもともに受けず 40 年近くも生き残ってきたのは、わが国の固体物理の研究者共同体の体質、特にその画一化傾向に原因する。

相関を取り扱う際に肝心なことは、ヴィリアル定理の条件の下でパウリの排他原理の要

---

なお、I, II, III の 3 段階に共通して非定常状態、つまり平衡核配置からずれた核配置状態をも含めた一般化されたヴィリアル定理は次のように与えられる。

$$2T(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + V(\{\mathbf{R}_\alpha\}) + \sum_{\alpha} \mathbf{R}_\alpha \cdot \nabla_{\alpha} E(\{\mathbf{R}_\alpha\}) = 0 \quad (11)$$

平衡核配置  $\{\mathbf{R}_\alpha^{eq}\}$  では  $\nabla_{\alpha} E(\{\mathbf{R}_\alpha\})$  は零になる。固体の場合には  $2T + V = 3\Omega P$  となる。ここで、 $\Omega$ ,  $P$  はそれぞれ系の体積および外部から加えられる圧力である。



請を順守することである。つまり定性的定量的に信頼し得る相関の取り扱い、そして電子構造の精確な記述は、本来二つの必要条件を満たす極めて精巧な変分理論を要求する。

忘れてはならないのは、場の理論形式の標準的多体論は元来多体論的変分原理  $\delta E[G, G_0]/\delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) = 0$  に基づいている、という事実である。ここで  $G_0$  は電子間クーロン斥力のない非摂動系の1電子グリーン関数を表わす。この変分原理のオイラー方程式に相当する、多体論的1電子グリーン関数  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon)$  を決めるダイソン方程式は、方程式中で交換・相関ポテンシャルの役割を演ずる自己エネルギー関数  $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon[G])$  をパウリの排他原理に従って  $G$  の汎関数として精確に表わして\*<sup>28</sup>、自己無撞着に解かれなくてはならない。

\*<sup>28</sup> F. ダイソンは、多体論的1電子グリーン関数  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon)$  の満たすべきダイソン方程式の導出に際して交換・相関ポテンシャルの役割りを演ずる自己エネルギー関数をエネルギー変数  $\varepsilon$  に依存するように定義することによって、1電子的描像を保持したままハートレー・フォック法を超えて相関を厳密に取り扱う定式化を完成した。 $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon)$  の極の位置、つまり準粒子エネルギーを知るには自己エネルギー関数  $\Sigma(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon[G])$  の  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$  依存性 (非局所性あるいは状態依存性) およびエネルギー変数  $\varepsilon$  依存性についての正確な知識が要求される。P. ノジエールの著した “Theory of Interacting Fermi Systems” (Benjamin, 1964) に詳述されているように、多体摂動論によれば、 $\Sigma$  の非局所性および  $\varepsilon$  依存性を正確に知るには  $G$  の汎関数としての  $\Sigma$  の詳細な知識が要求される。注目すべきは、準粒子エネルギーへの交換・相関効果の決定に際して、 $\Sigma$  の非局所性と  $\varepsilon$  依存性が著しい相殺傾向にある点である。そこではハートレー・フォック法から受け継がれた非局所性の方が相関を取り入れるために導入された  $\varepsilon$  依存性よりも若干優勢である。従ってクーロン力を短距離力に置き換える模型に頼って  $\Sigma$  の  $\varepsilon$  依存性のみ考慮する簡略多体論は有効ではない。

$G$  の汎関数としての  $\Sigma$  の完全な知識は以下の意味では既に獲得されている。構成要素である  $G$  の  $G$  についても対称的で、どの次数でもパウリの排他原理に則した  $\Sigma$  の正確な表式が導かれている。これは多体論の教科書に見られる恒等式  $\delta \Sigma / \delta G = \tilde{I}$  を汎関数積分したことに相当する表式である。ここで  $\tilde{I}$  は粒子正孔間既約相互作用と呼ばれ多体論の核心部分である。 $\tilde{I}$  は基底エネルギーの汎関数表式  $E[G, G_0]$  の  $G$  についての2回汎関数微分に相当する。 $G$  の汎関数としての  $\tilde{I}$  の知識を得るには  $\tilde{I}$  の満たすべき積分方程式が必要である。多体論は3対の技術的用語、1電子グリーン関数  $G$  と自己エネルギー関数  $\Sigma$ 、動的に遮蔽されたクーロン相互作用  $W$  とプロパー分極関数  $\pi$ 、ヴァーテックス関数  $\tilde{\Lambda}$  と粒子正孔間既約相互作用  $\tilde{I}$  によって定式化される (この多体論形式は断熱近似を超えて原子核の運動をも含めるように拡張・一般化される)。 $\tilde{I}$  の満たすべき積分方程式は、教科書には記載されていないが、与えられれば多体論は完結する。この究極の積分方程式は、必然的にパウリの排他原理と矛盾なく多体論を形式上閉じるという要請が課されるために最も込み入っていて極めて複雑な形をとるが、ファインマン・ダイアグラムの詳細な解析から導出されている。注目すべきは  $\tilde{I}$  の積分方程式には、 $G$ 、 $\Sigma$ 、 $W$ 、 $\pi$ 、 $\tilde{\Lambda}$ 、そして  $\tilde{I}$  だけでは厳密には表わせない、粒子正孔 (あるいは1対の反対方向に進むプロパゲーター) のチャンネルに関して2重に (上下および左右の意) 既約な相互作用という新たな多体技術的概念の導入が必要であることである。その主要部分が直接過程および対応する交換過程の粒子粒子 (および正孔正孔) 梯子型相互作用から成っていることは判明している。 $\tilde{I}$  の積分方程式が完全な意味では閉じないことは  $\hat{H}$  に関する多体論は完全に解けることはあり得ないことを反映している。

$GW\tilde{\Lambda}$  を積分した形の  $\Sigma$  の標準表式は、一つだけ  $G$  を特別扱いしているため、 $\Sigma$  のいずれの構成要素  $G$  についても対称的であるという基本的要請を欠いている。これは金属に対するハートレー・フォックの交換の困難性、つまり占有バンド幅を拡げ状態密度を過小評価して特にフェルミ

このようにして得られた、解析接続された複素平面上の  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon)$  の極の位置から定められる準粒子エネルギーは標準型 HF 方程式の固有エネルギーについてのクーブマンズの解釈を相関と緩和を取り入れるよう拡張されたものである。それゆえ HF 法を超えて多電子系の精確なイオン化エネルギー、電子親和力を意味する準粒子エネルギーを求めるに

準位で状態密度を零にするという解析性の異常 (有効質量  $m^*$  を零と評価する誤り) をまず  $GW$  の寄与で取り除くことを優先して残りの全ての寄与を  $\tilde{A}$  としてまとめた表式である。そこでは裸のクーロン  $v$  の代わりに多体摂動展開を部分的に無限和して得られる動的に遮蔽されたクーロン相互作用  $W$  について展開し直して、交換と一緒に動的遮蔽という金属に特徴的な長距離相関の基本部分を前もって取り入れることによって解析性の異常が除去される。注目すべきは、部分的無限和の優先による  $\Sigma$  の表式、つまり  $W$  展開を念頭に入れた  $GW\tilde{A}$  表式は、 $v$  についての各次数におけるパウリの排他原理の順守を犠牲にして、解析性の異常の除去を優先していることである。解析性の異常は起源を遡ればクーロンの長距離性と金属イオン格子の間隙に巨視的規模にわたって広がる均一な電子密度分布の存在 (これはフェルミ面の存在と等価である) の組み合わせにある。他方、非金属および分子における電子密度は、構成原子軌道の性格を強く引き継いでいて、系のどの部分についても不均一、非等方的である。すなわち系における均一電子密度領域の有無は金属と絶縁体を区別する。

ハートレー・フォック法は交換項の非局所性に原因して半導体の占有・非占有軌道間のエネルギーギャップを実験に比して数倍も過大評価する。この過大評価 (あるいは占有非占有境界付近での状態密度の過小評価) は金属での解析性の異常とは違って定量的問題である。つまり非金属に対してハートレー・フォック法は相関を取り込むためには素性のはっきりした健全な出発点であり、金属のように  $W$  を導入して交換と動的な遮蔽という長距離相関をまとめて不可分に取り扱わねばならない必然性は起らない。言い換えれば、非金属の電子構造の研究では、金属と異なって裸のクーロン  $v$  についての  $\Sigma$  の展開が可能なのである。金属と非金属間の本質的相違は、フェルミ面の有無を反映して、誘電応答関数  $\varepsilon_{GG'}(\mathbf{q}, \omega)$  の  $G = G' = 0$  の対角成分が  $\omega = 0, \mathbf{q} \rightarrow 0$  の極限で発散するか有限値となるかによって判別される。極限値の完全な相違に対応して  $W$  展開が不可欠となるか、あるいは  $v$  展開が可能か区別される。それゆえ、パウリの排他原理と無矛盾に 2 次までの直接項と対応する交換項を対にして  $G$  の汎関数として  $\Sigma$  を自己無撞着に取り扱うダイソン方程式はハートレー・フォック法を超えて非金属における相関を最低次で記述する有力な変分理論となる。ハートレー・フォック法に比して、この変分理論に伴う格段に精緻な自己無撞着性の恩恵でヴィリアル定理が順守されるのは勿論エネルギーギャップは適切に評価させると期待される。というのは  $\Sigma$  の非局所性とエネルギー変数  $\varepsilon$  依存性がパウリの排他原理と無矛盾に  $G$  の汎関数として自己無撞着に取り込まれているので両者の相殺傾向が適切な均衡で評価されると期待されるからである。現在の所、HF 解を用いて 2 次の直接項と対応する交換項からなる  $\Sigma$  を摂動的に評価する方法が、相関効果を過大評価するが、いくつかの 2 原子分子についての相関を必須とする諸問題を定性的に解決している。しかしダイソン方程式はこの近似水準でも未だ自己無撞着に解かれていない。これはヴィリアル定理の拘束下で交換・相関を取り込む戦略に沿う挑戦的課題である。この議論は半導体のエネルギー・ギャップを含む準粒子エネルギーの適切な評価に関するものである。

因みに、半導体の光吸収スペクトルの解釈では逆誘電応答関数  $\varepsilon_{GG'}^{-1}(\mathbf{q}, \omega)$  の  $G = G' = 0$  成分の  $\mathbf{q} \rightarrow 0$  の極限評価自身が問題となる。光吸収強度などの外場に対する系の応答関数の計算では、いわゆる conserving approximation と呼ばれる多体論的な近似法が適切な評価のための判定基準となる。この近似法によれば、f 総和則および各種の局所的保存則が順守されるように応答関数が

は、HF 方程式とは比較にならぬ程極めて複雑で込み入った自己無撞着性がダイソン方程式に要求されるのは全く自然である。極めて高度な自己無撞着性の実行は近い将来の電算機の発展によって実現されると期待される。

相関は、HF 法に比して必ず系の電子的運動エネルギー  $T$  を増加させて、その増加量の丁度 2 倍、負の全クーロン相互作用エネルギー  $V$  を低下させる。つまり  $2T_c + V_c = 0$  ( $T_c > 0$ ,  $V_c < 0$ ) が成立する\*<sup>29</sup>。ここで、 $T_c = T(\{\mathbf{R}_\alpha^{eq}\}) - T_{HF}(\{\mathbf{R}_\alpha^{HFeq}\})$ 、 $V_c = V(\{\mathbf{R}_\alpha^{eq}\}) - V_{HF}(\{\mathbf{R}_\alpha^{HFeq}\})$ 、つまり相関は系の平衡核配置  $\{\mathbf{R}_\alpha^{eq}\}$  を変化させることに留意しなくてはならない。多電子間の相関運動は、多電子波動関数の曲率あるいは同等なことであるが

評価され得る。

他方、金属に対する  $\Sigma$  の  $W$  展開では、初項  $GW$  が状態密度の解析性の異常を除去するけれども、2 次および高次の展開項は金属密度領域において収束が非常に遅くこの領域での定性的定量的評価には元来不向きである。 $\Sigma$  の  $W$  展開つまり  $\tilde{\Lambda}$  の  $W$  展開は無限次まで正確に含めない限りパウリの排他原理との無矛盾性を回復できない。展開の初項  $GW$  近似は金属密度領域での定性的に正しい  $\Sigma$  の挙動、つまり非局所性と  $\varepsilon$  依存性双方の均衡の取れた評価、そこから導かれるはずの両者の間の相殺傾向の精確な記述を与えず、その結果占有バンド幅を縮小するなど定性的に間違った結果に導く。 $GW$  近似は均一電子液体の質量比  $m^*/m$  の値を金属 (あるいは中間) 密度領域で 1 を超えて電子密度パラメーター  $r_s$  とともに増加させる誤りに導く。本来有効性が高密度領域 ( $r_s < 1$ ) に限られる  $GW$  近似を現実の中間密度領域 ( $1.8 < r_s < 5.6$ ) に適用すれば、遮蔽が過剰になるからである。 $W$  展開の金属密度領域での非常に遅い収束性は均一電子液体の研究から確認されている。例えば金属密度領域における電子液体の有効質量比  $m^*/m$  の定性的定量的評価は、 $\Sigma$  の  $W$  展開を無限次まで正しく実行したことに相当する、どの構成要素  $G$  についても対称的な、どの次数でもパウリの排他原理と無矛盾な  $\Sigma$  の厳密表式に基づく最も精緻な評価法を必要とする。遍歴的な伝導電子が凝縮の主役を演ずる金属では非金属と比較にならぬ程精緻な、つまりパウリの排他原理に則した長中短距離相関の正確な記述が要求されるのである。金属密度での電子液体における交換・相関は  $m^*/m$  を Na にほぼ相当する電子密度 ( $r_s = 4.0$ ) で 1 から 7–8% 程度小さくしてその分占有バンド幅を幾分広げる。この結論は量子モンテカルロ法に基づく Na のバンド計算によって定性的定量的に追認されている。均一電子液体模型は、次の意味で、現実系の多体論研究のための参照系として有力である。原子核の存在のため現実の電子系では不均一性に特有な交換・相関が発現する。しかし、均一電子液体の研究から得られた  $G$  の汎関数としての  $\Sigma$  の知識は原子核クーロン引力場とハートレー斥力場を含めるように拡張されれば、原理的に現実系の全ての交換・相関を包含することが可能である。

\*<sup>29</sup> HF 法は  $F_2$  の分子結合を記述出来ないことが知られている。 $F_2$  では HF 法を基準とした通常の相関の概念は定義され得ない。HF は  $F_2$  についてもヴィリアル定理を順守するが、その基底エネルギー値は 2 個の独立した F 原子状態よりも高くなってしまふ。それゆえ、相関が始めから考慮されなければならない。また HF 法が分子結合を何とか記述しても分子の基本的性質を定性的に正しく記述出来ない実例は  $C_2$  の基底状態、 $N_2$  の第一イオン化エネルギーを与える軌道の対称性、CO の双極子能率の符号などで知られている。上記の全ての 2 原子分子の問題については HF 解を非摂動として最低次の相関を摂動論的に取り入れることによって定性的に正しい結果が回復されることが確認されている。実験との定量的一致に到達するには、高次の摂動を評価するよりも、相関を最低次で含む変分理論を自己無撞着性の実行する方が、ヴィリアル定理の観点から判断すれば、適切である。

運動エネルギー演算子の期待値を増加させる代償を払って、その増加分の丁度2倍負の $V$ の低下を図る。相関エネルギー  $E_c(=T_c+V_c)$  について、 $E_c=-T_c=V_c/2$  が成立する。

原子分子における相関の取り扱いに限れば、この必要条件を高精度で満たすいくつかの近似法が現在利用可能である。これらの近似法は変分原理  $\delta E[\Phi]/\delta\Phi=0$  に沿って多電子波動関数  $\Phi$  を多配置展開して真実に接近する考えに基づいている<sup>\*30</sup>。実際、第1章以降で記述されるフント経験則の正しい解釈における相関の役割りの説明は、このような方法によって、ヴィリアル関係  $2T_c+V_c=0$  を高精度で満たす評価から達成されている。

他方、凝縮系の電子状態についての第一原理計算において、現在利用可能な交換・相関に対する諸近似は、いずれも、ヴィリアル定理とパウリの排他原理をともに順守するように設計されるには到っていない。計算の実行可能性が優先されるのは当然としても、計算結果が物理的にどの程度信頼に値するかに関する多体論的な判定基準への関心は研究者共同体の間でむしろ希薄である。

例えば、ダイソン方程式において交換・相関ポテンシャルの役割を演ずる自己エネルギー関数  $\Sigma$  に対して現在採用されている  $GW$  近似、 $G\tilde{W}$  近似は、ヴィリアル定理ばかりでなくパウリの排他原理すら順守していない。特にバンドギャップに関心を持って半導体の電子構造を評価する研究者は  $HF$  法を超えて相関を取り入れる際どのように  $\Sigma$  を近似すれば、ヴィリアル定理とパウリの排他原理の双方に無矛盾であり得るかという基本的問題に関心を抱く余裕を殆んど失っている。また  $HF$  法は半導体のバンドギャップを3倍程度も過大評価するけれども相関を取り入れる出発点として、 $LDA$  に頼る  $DFT$  よりも、物理的内容が明確で素性が良いという認識も希薄である。

不均一多電子系の基底状態についての自己無撞着な一電子問題形式の厳密な多体論、多

<sup>\*30</sup> 原子・分子についてヴィリアル定理を高精度で順守する標準的方法としては MCHF (Multiconfiguration HF)、MCSCF (Multiconfiguration self-consistent field)、MRCI (Multireference CI) 法が知られている。

中辻博は最近原子・分子についてのシュレーディンガー方程式の正確な多電子波動関数を得るための一般的方法、ICI (iterative configuration or complement interaction) 法を開発した。中辻は、まずシュレーディンガー方程式と等価な scaled Schrödinger equation を導入することによってハミルトニアン演算子に起因する積分の発散の問題を解決した。次に初期波動関数  $\Psi_0$  とスケール関数  $g$  を設定して、ICI 法による変分原理に基づいて独立な解析関数の係数を最適化することによって正確な波動関数とエネルギーを得ることに成功した。“General method of solving the Schrödinger equation of atoms and molecules”, H. Nakatsuji, Phys. Rev. A **72** (2005), 062110 を参照されたい。その結果、ごく最近では He 原子について従来の最も正確な値を遥かに超えて 40 桁を超えた基底エネルギー値を導いている。相対論効果を含めたエネルギー値についても 40 桁を超える驚異的な高精度値を得ている。分子についてはボルン・オッペンハイマー近似を超えた  $H_2^+$  分子とその同位体分子種  $D_2^+$ ,  $T_2^+$ ,  $HD^+$ ,  $HT^+$ ,  $DT^+$  のエネルギーが 30 桁を超える高精度値で得られている。このような高精度評価は勿論、必要条件であるヴィリアル定理の高精度順守を通じて可能となる。

電子系の電子密度  $n(\mathbf{r})$  を正確に再現する仮想的な参照 1 電子系を記述するコーン・シャム方程式の導入によって HK 変分原理から構築される密度汎関数理論 (DFT) において、現在利用可能な局所密度近似 (LDA, LSD)、一般化された密度勾配近似 (GGA) は、ある一定の水準の精度の範囲内で分子、クラスター、固体の電子状態を比較的容易に評価し得る利点をもつ。しかし交換・相関エネルギー汎関数の取り扱いにおいて、二つの必要条件、ヴィリアル定理とパウリの排他原理はやはり高精度では順守されていない。動的平均場理論も多体論的立場からしっかりと構築された代物ではない。

交換・相関ポテンシャルを局所的に取り扱う定式化が計算に便利であることから、DFT は現在の所第一原理計算における主流をなしている。しかし標準的多体論形式に基づいて最も精巧に構築された 1 電子的描像、すなわち準粒子についての交換・相関ポテンシャルを非局所的でエネルギー変数に依存する形で捉える *ab initio* な研究も推進させなくてはならない。

現在の状況は、電算機の処理能力に強く依存しているけれども、研究者が固体の電子構造についての第一原理研究を本格的に推進するための戦略を欠いていることは深刻である。物質設計へ向かう発展を真に望むならば、物質科学はヴィリアル定理を高精度で順守しつつ交換・相関を取り入れる戦略に沿って進化されなくてはならない。

遺憾ながら、固体 (凝縮系) の電子構造の解明を目指す現在の第一原理研究は交換・相関についての見識を欠いている。実験との見かけ上の一致のみを拠り所とせず、上記の戦略に沿って本格的に凝縮系の電子構造の詳細に踏み込む時代がまもなく到来すると考えられる。

繰り返すが、相関は元来ヴィリアル定理に従う非常に複雑で込み入っていて繊細で巧妙な概念である。模型を通じては到底捉え得ない\*<sup>31</sup>。今世紀の物質研究は、飛躍的に向上する電算機の処理能力を活用して、基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  の根幹的属性から演繹的に導かれる定常状態についての必要条件、ヴィリアル定理と多体波動関数  $\Phi$  に対する付帯条件、パウリの排他原理の双方に則して相関の様相に深く立ち入らなくてはならない。

中辻博の開発した原子・分子に対する ICI は変分原理  $\delta E[\Phi]/\delta\Phi = 0$  に沿った方法である。基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  の取り扱いにおいては、この変分原理の他に多体論的変分

\*<sup>31</sup> 模型によって相関を把握しようとするのは全く意味がない。模型に頼る電子相関の研究は物質における相関エネルギーが 1 電子当たり 1 eV 程度であることは勿論、定性的にすら現実系の相関の様相を記述すると期待出来ない。1 電子近似、ハートレー・フォック法に比して相関は系の平衡核配置の変化をもたらし、運動エネルギーの増加を引き起こし、その増加分の丁度 2 倍量の全クーロン相互作用エネルギーの低下を与える。これが高精度で実現されてはじめて相関が電子構造に及ぼす効果を定性的定量的に論ずることが可能になる。相関の研究はこの指針に沿って推進されなければならない。

原理  $\delta E[G, G_0]/\delta G(\mathbf{r}, \mathbf{r}', \varepsilon) = 0$  および基底状態にのみ有効なホーエンベルグ・コーンの変分原理  $\delta E[n]/\delta n(\mathbf{r}) = 0$  がある。上記の性格の異なる3つの変分原理はシュレーディンガー方程式の厳密解へ向かう互いに交わることのない異なるルートに沿った研究方法を提供する。物質設計に必須な凝縮系(固体)の電子状態についての高精度な研究には後者の2つの変分原理に沿った新しい方法の開発が強く要望される。

以上の序章は、基本的ハミルトニアン  $\hat{H}$  に基づく多体論の要であるヴィリアル定理の立場から、近い将来の物質科学の *grand design* を目論むものである。原子核と電子からなる全ての物質はヴィリアル定理に則して安定化するという普遍性は物質現象の多様性を統一的に把握するための基盤である。物質設計にはヴィリアル定理の拘束条件の下での交換・相関の高精度な取り扱いが必須である。つまりパウリの排他原理による交換および電子間クーロン斥力による相関が安定な物質の諸物理量に及ぼす影響を正しく評価するためにはヴィリアル定理を高精度で順守することが必須である。この意味で交換および相関に対するヴィリアル定理の支配性は多様性を統一的立場から解釈する際に認識されなくてはならない最重要事項である。原子分子の安定性についてのフント経験則の正しい解釈は物質科学の今後の発展を推進する基点にふさわしい課題である。

この原稿は序章で終わりにする。締めくくりとして、残りの章の結論、すなわちシュレーディンガー方程式の定常状態解についての必要条件、ヴィリアル定理を高精度で順守する評価法を通じてはじめて到達するフント経験則の正しい解釈をここで要約しておこう。フント則の解釈についての理論的研究の歴史は次章で論ずる予定である。正しい解釈への端緒を開いたのは1964年のE.R. デイヴィッドソンの研究である。彼はヘリウム原子の励起状態についてハートレー・フォック法の高精度計算を実行し、1重項に対する3重項の安定性は交換エネルギーの利得ではなく、 $V_{ee}$  の増加を伴うことを最初に突き止めた。

原子の安定性についてのフントの第1則、第2則は次のように述べられる。同一電子配置から生ずる  $LS$  状態の中で最も安定なのは  $S$  最大の状態である(第1則あるいはスピン多重度則)。 $S$  最大の状態が複数ある場合には  $L$  最大の状態が最安定である(第2則)。

第1則、第2則は、それぞれ異なる機構によって引き起こされる「ハートレー核遮蔽の短電子間距離での低下」を通じて統一的に解釈される。第1則では、最外殻原子軌道における最大量のフェルミ孔の存在は原子核のハートレー遮蔽を短電子間距離で最も効率的に低下させる。それゆえ最外殻電子は原子核クーロン引力を最も強く“感ずる”結果、その電子密度分布は原子核に向かって最も効率良く収縮する。最外殻電子密度分布の核近傍への浸透は核を余分に遮蔽して内殻電子密度分布を膨張させる。この電子密度分布の収縮と膨張は、交換エネルギーの利得分を超えて、電子間クーロン斥力エネルギー  $V_{ee}$  を最大値

まで増加させる代償を払って、唯一負の原子核電子間クーロン引力エネルギー  $V_{en}$  を低下させることによって全クーロン相互作用エネルギー  $V(= V_{en} + V_{ee})$  の最安定化を図る。

第2則における「ハートレー核遮蔽の短電子間距離での低下」は、2電子が原子核の反対側に分布する確率を高めて  $L$  を最大にする機構によって引き起こされる。 $V(= V_{en} + V_{ee})$  の安定化は第1則と同様に、最外殻原子軌道の収縮と内殻原子軌道の収縮が導く、 $V_{ee}$  の増加を代償として得られる  $V_{en}$  の低下に起因する。なお第1則、第2則についての相関を含めた統一的解釈はこの原稿の著者らの研究成果である。フントの第3則は相対論効果に起因する。

分子の安定性についてのフントのスピン多重度則も、原子のフント第1則と同様に、大量のフェルミ孔の存在によって引き起こされる「ハートレー核遮蔽の短電子間距離での低下」を通じて解釈される。ただし分子の安定化の仕方は、原子核間クーロン斥力エネルギー  $V_{nn}$  の関与のため、分子の幾何学的構造、つまり平衡核配置の変化を伴うので原子の場合に比して一層複雑化される。同一電子配置に属す分子の2状態の全エネルギーおよび構成エネルギー諸項は、それぞれの状態で異なる平衡核配置  $\{\mathbf{R}_\alpha^{eq}\}$  をパラメーターとするヴィリアル定理  $2T(\{\mathbf{R}_\alpha^{eq}\}) + V(\{\mathbf{R}_\alpha^{eq}\}) = 0$  に則して、比較されなくてはならない。この主張は著者らの研究によって初めて与えられた分子のフント則の正しい解釈に必須な指針である。分子の最安定状態、スピン最多多重度状態は従属項  $V_{ee}$  の最大限の増加を代償として全クーロン相互作用エネルギー  $V(= V_{en} + V_{ee} + V_{nn})$  を最安定化するように分子の幾何学的構造を最適化して主要項  $V_{en}$  を可能な限り低下させている。

著者らの詳細な研究によれば、上記の原子分子の安定性についてのフント経験則の解釈は、ヴィリアル定理を高精度で順守するように相関が取り入れられても、変わらない。相関の取り込みは実験との良い一致を与える。

原子分子の電子構造は原子核クーロン引力の強い影響下にある。最外殻原子(あるいは分子)軌道におけるパウリの排他原理によるフェルミ孔の存在は、その直接的効果である  $V_{ee}$  の形式的低下、交換エネルギーの利得によって系を安定化するのではなく、その間接的效果「ハートレー核遮蔽の短電子間距離での低下」が導く最外殻原子(あるいは分子)軌道の収縮とその核近傍への浸透による内殻原子(あるいは分子)軌道の膨張を通じて得られる主要エネルギー  $V_{en}$  の低下によって系を安定化させる。この収縮と膨張の影響を受けて  $V_{ee}$  は交換エネルギーの利得分を超えて最大値まで増加を強制される。つまり原子分子における強い原子核クーロン引力はフェルミ孔の直接的効果の発現を抑制して、その代わり間接的效果の発現を助長する。これは定常状態におけるクーロン斥力のクーロン引力への従属性の帰結である。原因は従属項  $V_{ee}$  へ直接影響を及ぼすフェルミ孔の存在にあっても、結果は支配項  $V_{en}$  の低下に顕われる。交換・相関の  $V_{ee}$  へ及ぼす効果は元来系の安定化の主導権を発揮し得ず脇役に徹しているのである。



ヴィリアル定理は物質の安定化の仕方についての一意性を含意する。それゆえ交換・相関に対する定理の支配性という統一的視点に立てば、以下の各章で詳述する、定理を高精度で順守して初めて可能になるフント経験則の正しい解釈は磁性を含む諸物性についての演繹的研究の起点と位置づけられよう。なぜなら  $\hat{H}$  から出発する *ab initio* 研究は、特定の現象を対象としたモデル化による研究とは本質的に異なって、物質科学における多様性全体の根底を貫く普遍性、つまりヴィリアル定理とパウリの排他原理という二つの基本的概念に基盤を据えているからである。

## 謝辞

著者の一人安原は 2003 年 3 月 31 日東北大学理学部物理学科を停年になった翌日から幸運にも金属材料研究所で引き続き研究する機会に恵まれました。これは川添良幸氏の計りです。ここで川添氏に深く感謝します。金子武次郎氏には、みちのく磁性談話会に参加する機会を頂いたばかりでなく、居室が隣接していたお陰で物理全般、特に磁性についての日常の討論、貴重な示唆を頂く機会を得るなど研究に際して非常に励みになりました。心から感謝します。素粒子専攻の齊藤暁氏には、原稿を丹念に何回も読んで多くの示唆を頂きました。場の量子論の専門家、小山富男氏には、超伝導現象における対称性の自発的破れについて懇切丁寧に教えて頂いたのみならず原稿を通読して幾つかのコメントを頂きました。両氏に深く感謝します。量子力学について造詣の深い高木伸氏にはご多忙にもかかわらず多数の書籍を参照した上で本原稿の全体および細部の双方について貴重なコメント、用語法についての注意を頂きました。衷心より御礼申し上げます。ICI 法については河野裕彦氏から情報を頂きました。石井聡、レービガー・ハンネス両氏との討論の一部は原稿に活用させて頂きました。なお、「物性研究刊行会」編集部には、本当に長い年月忍耐強く原稿の完成を待って頂きました。心より感謝します。

## 参考文献

- [1] F. Hund, Z. Physik **33** (1925), 345; *ibid.*, **34** (1925), 296; *Linienpektren und periodisches System der Elemente* (Springer-Verlag OHG, Berlin, 1927).
- [2] P. A. M. Dirac, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **123** (1929), 714.
- [3] ヴィリアル定理の総合報告については次の文献を参照されたい。G. Marc and W. G. McMillan, in *Advances in Chemical Physics*, edited by I. Prigogine and S. A. Rice, Vol. **58** (Wiley, New York, 1985), pp. 209-361; 相対論的ヴィリアル定理については次の文献を参照されたい。O. Matsuoka and T. Koga, Theor. Chem. Acc. **105** (2001) 473-476.

- [4] P.-O. Löwdin, *J. Mol. Spectroscopy* **3** (1959), 46-66.
- [5] I. N. Levine, *Quantum Chemistry*, 6th ed. (Prentice Hall, New Jersey, 2008).
- [6] F. L. Pilar, *Elementary Quantum Chemistry*, 2nd ed. (McGraw-Hill, New York, 1990).
- [7] J. P. Dahl, *Introduction to the Quantum World of Atoms and Molecules*, (World Scientific Publishing, Singapore, 2001).
- [8] H. Eyring, J. Walter, and G. E. Kimball, *Quantum Chemistry*, (John Wiley, 1944).
- [9] 藤永茂, 「分子軌道法」, (岩波書店, 1980); 「入門分子軌道法」, (講談社サイエンスフィック, 1990); “4. 量子力学による化学結合の解明”, 科学朝日 編, 「物理学の 20 世紀」, 朝日選書 (朝日新聞社, 1999), pp.85-102; “48. 分子構造論”, 朝倉物理学大系「現代物理学の歴史 II — 物性・生物・数理物理」(朝倉書店, 1999), pp. 616-625; “1. 化学結合の理論”, 江沢洋, 恒藤敏彦 編, 「量子物理学の展望 上 — 50 年の歴史に立って」, (岩波書店, 1977), pp. 65-79.
- [10] B. C. Webster 著, 小林宏, 松沢英世 訳, 「原子と分子 — 化学結合の基本的理解のために」, (化学同人, 1993).
- [11] 南部陽一郎 著, 江沢洋 編, 「素粒子論の発展」, (岩波書店, 2009).
- [12] H. A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A* **161** (1937), 220.
- [13] 別冊数理科学, 「対称性と保存則 — 自然法則に潜む美しい性質」, (サイエンス社, 2008).
- [14] 戸田盛和, “ヴィリアル定理に就いて”, 山内恭彦, 落合麒一郎 編著, 「最近物理学の諸問題 — 寺澤寛一博士還暦記念」, (岩波書店, 1948) pp. 93-112, ただし, この原稿が書かれたのは太平洋戦時下の昭和 18 年 9 月 (1943 年) である; Morikazu Toda, “On the Virial Theorem”, (1943) in *Selected papers of Morikazu Toda*, edited by Miki Wadati (World Scientific, 1993), pp. 7-30; 戸田盛和, “私の「ヴィリアル定理」”, 「量子力学 30 講」, (朝倉書店, 1999), p. 137.
- [15] R. K. Nesbet, *Phys. Rev.* **155** (1967), 51.
- [16] M. Higuchi and H. Yasuhara, *Int. J. Mod. Phys. B* **17** (2003), 3075.
- [17] T. Kato, *Commun. Pure Appl. Math.* **10** (1957), 151.
- [18] R. Maezono, M. D. Towler, Y. Lee, and R. J. Needs, *Phys. Rev. B* **68** (2003), 165103.
- [19] 前園涼, *固体物理* **39** (2004), 75-86.
- [20] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, (HRW International Editions, 1976).
- [21] 長岡洋介, 「量子力学とはなんだろう」, 岩波ジュニア新書, (岩波書店, 2003).

- [22] 松原武生 編, 岩波講座現代物理学の基礎 7 「物性 I — 物質の構造と性質」, (岩波書店, 1973).
- [23] 斯波弘行, 岩波講座物理の世界 物質科学入門 4 「相互作用する電子」, (岩波書店, 2003).
- [24] 金森順次郎, 米沢富美子, 川村清, 寺倉清之, 「固体 — 構造と物性」, (岩波書店, 1994).
- [25] W. Heisenberg, Z. Physik **49** (1928), 619.
- [26] 金森順次郎, “4. 固体の諸様相”, 江沢洋, 恒藤敏彦 編, 「量子物理学の展望 上 — 50 年の歴史に立って」, (岩波書店, 1977), pp. 127-146.
- [27] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. **136** (1964), B864-B871; W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140** (1964), A1133-A1138; R. G. Parr and W. Yang, *Density-functional theory of atoms and molecules*, (Oxford University Press, 1989); R.M. Dreizler and E. K. U. Gross, *Density functional theory — an approach to the quantum many-body problem*, (Springer-Verlag, 1990); T. Grabo, T. Kreibich, S. Kurth, and E. K. U. Gross, “Orbital Functionals in Density Functional Theory: The Optimized Effective Potential Method”, in *Strong Coulomb Correlations in Electronic Structure Calculations*, edited by V. I. Anisimov, (Gordon and Breach Science Publishers, 2000), pp.203-297.
- [28] V. L. Moruzzi, J. F. Janak, and A. R. Williams, *Calculated Electronic Properties of Metals*, (Pergamon, 1978).
- [29] 芳田奎, 「磁性」, (岩波書店, 1991).
- [30] 山田耕作, 岩波講座現代の物理学「電子相関」, (岩波書店, 1993).
- [31] 伊達宗行 監修, 福山秀敏, 山田耕作, 安藤恒也 編, 大学院物性物理 2 「強相関電子系」, (講談社サイエンティフィック, 1997).
- [32] 草部浩一, 青木秀夫, 「強磁性」, (東京大学出版, 1998).
- [33] P.W. Anderson, *Basic notions of condensed matter physics*, (The Benjamin-Cummings Publishing Company, Inc., 1984).
- [34] 金森順次郎, 新物理学シリーズ 7 「磁性」, (培風館, 1969).
- [35] C. Herring, *Magnetism IV — Exchange interactions among itinerant electrons*, (Academic Press, 1966).
- [36] W. Heitler and F. London, Z. Physik **45** (1927), 455.
- [37] H. A. Kramers, Physica **1** (1934), 182.
- [38] P.W. Anderson, Phys. Rev. **79** (1950), 350-356; *ibid.* **115** (1959), 2-13; P.W. Anderson, *Magnetism I — Magnetic ions in insulators, their interactions, resonances and optical properties*, edited by G. T. Rado, H. Suhl, (Academic Press, 1963).

- [39] 恒藤敏彦, 岩波講座 現代の物理学「超伝導・超流動」, (岩波書店, 2001); 恒藤敏彦, 「超伝導の探求」, (岩波書店, 1995); M. ティンカム 著, 青木亮三, 門脇和男 共訳, 「超伝導入門 原書第2版」, 上, 下, (吉岡書店, 2004); A. J. レゲット 著, 家泰弘 編・訳, “超流動と超伝導”, 20世紀の物理学 編集委員会編, 「20世紀の物理学 II」, (丸善, 1999).
- [40] A. H. Wilson, Proc. Roy. Soc., A **133** (1931), 458.
- [41] 斯波弘行, パリティ物理学コース「固体の電子論」, (丸善, 1996).
- [42] J. Kübler and A. R. Williams, J. Magn. Magn. Mater. **54-57** (1986) 603; K. Terakura, A. R. Williams, T. Oguchi, and J. Kübler, Phys. Rev. Lett. **52** (1984) 1830-1833; K. Terakura, T. Oguchi, A. R. Williams, and J. Kübler, Phys. Rev. B **30** (1984) 4734-4747.
- [43] L. Hedin and S. Lundqvist In: H. Ehrenreich, F. Seitz and D. Turnbull, Editors, Solid State Physics Vol. **23** (Academic Press, New York, 1969), p. 1.
- [44] J. Callaway, *Quantum Theory of the Solid State, Part B*, (Academic Press, New York, 1974).
- [45] D. B. Kinghorn and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **113** (2000), 4203; C. E. Scheu, D. B. Kinghorn, and L. Adamowicz, J. Chem. Phys. **114** (2001), 3393.
- [46] 高田康民, 朝倉物理学大系「多体問題」, (朝倉書店, 1999).
- [47] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Phys. Rev. **108** (1957), 1175-1204.
- [48] 「特集：電子状態の第一原理計算の現状と課題」, 日本物理学会誌, 第64巻4号, (2009), 241-296.
- [49] C. Herring, Rev. Mod. Phys. **34** (1962), 631-645
- [50] 物理学辞典編集委員会編, 「物理学辞典 三訂版」, (培風館, 2005).
- [51] R. M. Martin, *Electronic structure — basic theory and practical methods*, 1st ed. (Cambridge, 2004).
- [52] G. Grosso and G. P. Parravicini 著, 安食博志 訳, 「固体物理学」上, 中 (吉岡書店, 2004), 下 (吉岡書店, 2005).
- [53] P. Nozières, *Theory of Interacting Fermi Systems*, (Benjamin, 1964).
- [54] H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. **113** (2000), 2949; H. Nakatsuji and E. R. Davidson, J. Chem. Phys. **115** (2001), 2000; H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. **115** (2001), 2465; H. Nakatsuji, J. Chem. Phys. **116** (2002), 1811; H. Nakatsuji and M. Ehara, J. Chem. Phys. **117** (2002), 9.
- [55] H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett. **93** (2004), 030403; H. Nakatsuji, Bull. Chem. Soc. Jpn., **78** (2005), 1705; H. Nakatsuji and H. Nakashima, Phys. Rev. Lett., **95**

- (2005), 050407; H. Nakatsuji, Phys. Rev., A **72** (2005), 062110. Y. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, Phys. Rev., A **72** (2005), 062502; H. Nakatsuji, H. Nakashima, Y. Kurokawa, and A. Ishikawa, Phys. Rev. Lett., **99** (2007), 240402; Y. I. Kurokawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, Phys. Chem. Chem. Phys., **10** (2008), 4486; H. Nakashima and H. Nakatsuji, Phys. Rev. Lett., **101** (2008), 240406; A. Ishikawa, H. Nakashima, and H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., **128** (2008), 124103; H. Nakatsuji and H. Nakashima, Int. J. Quantum Chem., **109** (2009), 2248; Y. Hijikata, H. Nakashima, H. Nakatsuji, J. Chem. Phys., **130** (2009), 024102.
- [56] 岸本直樹, 化学, 第 63 卷, 第 2 号, (2008), pp 58-59.
- [57] A. Szabo, N. S. Ostlund, 大野公男, 阪井建男, 望月祐志 訳, 「新しい量子化学 — 電子構造の理論入門」 上, 下, (東京大学出版会, 1987).
- [58] J. C. Slater, Phys. Rev. **34** (1929), 1293; *Quantum Theory of Atomic Structure*, (McGraw-Hill, New York, 1960) Vol.I.
- [59] D. R. Hartree and W. Hartree, Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **150** (1935), 9; *ibid.*, **154** (1936), 588.
- [60] E. R. Davidson, J. Chem. Phys. **41** (1964), 656; *ibid.* **42** (1965), 4199.
- [61] R. P. Messmer and F. W. Birss, J. Phys. Chem. **73** (1969), 2085.
- [62] Y. Accad, C. L. Pekeris, and B. Schiff, Phys. Rev. A **4** (1971), 516-536.
- [63] R. J. Boyd and C. A. Coulson, J. Phys. B **6** (1973), 782; *ibid.*, B **7** (1974), 1805.
- [64] D. A. Kohl, J. Chem. Phys. **56** (1972), 4236.
- [65] J. Killingbeck, Mol. Phys. **25** (1973), 455.
- [66] H. Tatewaki and K. Tanaka, J. Chem. Phys. **60** (1974), 601.
- [67] I. Shim and J. P. Dahl, Theoret. Chim. Acta. (Berl.) **48** (1978), 165-174.
- [68] A. Lemberger and R. Pauncz, Acta Phys. Acad. Sci. Hung. **27** (1969), 169.
- [69] J. Katriel and R. Pauncz, Adv. Quantum Chem. **10** (1977), 143.
- [70] J. Katriel, Phys. Rev. A **5** (1972), 1990; J. Katriel, Theor. Chem. Acta. **23**, (1972) 309; *ibid.*, **26** (1972), 163.
- [71] R. J. Boyd, Nature **310** (1984), 480.
- [72] T. Koga, T. Takagi, and A. J. Thakkar, Theoret. Chim. Acta. **93** (1996), 157-163; T. Koga, H. Matsuyama, J. M. Molina, and J. S. Dehesa, Eur. Phys. J. D. **7** (1999), 17-23; T. Koga, H. Matsuyama, J. S. Dehesa, and A. J. Thakkar, J. Chem. Phys. **110** (1999), 5763; T. Koga, and Y. Koshida, J. Chem. Phys. **111** (1999), 54.

- [73] R. L. Snow and J. L. Bills, J. Chem. Edu. **51** (1974), 585; N. Shenkuan, J. Chem. Edu. **69** (1992), 800.
- [74] K. Hongo, R. Maezono, Y. Kawazoe, H. Yasuhara, M. D. Towler and R. J. Needs, J. Chem. Phys. **121** (2004), 7144.
- [75] T. Oyamada, K. Hongo, Y. Kawazoe, and H. Yasuhara, J. Chem. Phys. **125** (2006), 014101.
- [76] K. Hongo, Y. Kawazoe, and H. Yasuhara, Mater. Trans. **47** (2006), pp. 2612-2616.
- [77] K. Hongo, Y. Kawazoe, and H. Yasuhara, Int. J. Quantum Chem. **107** (2007), 1459.
- [78] K. Hongo, T. Oyamada, Y. Maruyama, Y. Kawazoe, and H. Yasuhara, J. Magn. Magn. Mater. **310** (2007), e560.
- [79] K. Hongo, T. Oyamada, Y. Maruyama, Y. Kawazoe, and H. Yasuhara, Mater. Trans. **48** (2007), 662.
- [80] Y. Maruyama, K. Hongo, M. Tachikawa, Y. Kawazoe, and H. Yasuhara, Int. J. Quantum Chem. **108** (2008), 731.
- [81] T. Oyamada, Y. Maruyama, K. Hongo, Y. Kawazoe, and H. Yasuhara, Proceedings of the 17th Iketani Conference: The Doyama Symposium on Advanced Materials, (2008), 428.
- [82] 本郷研太, 小山田隆行, 川添良幸, 安原洋, 日本物理学会誌, 第 60 巻 10 号, (2005), 799-803.
- [83] 川添良幸, 本郷研太, 小山田隆行, 丸山洋平, 安原洋, 『ナノ学会会報』, ナノ学会, Vol. 5 No. 1, (2006), pp. 3-7.
- [84] 末廣晴彦, 博士論文, (北海道大学, 1987).
- [85] 石垣芳夫, 修士論文, (東北大学, 2001).
- [86] 安原洋, 本郷研太, 川添良幸, 固体物理 **39**, (2004), 46-57.
- [87] 本郷研太, 博士論文, (東北大学, 2005).
- [88] 丸山洋平, 博士論文, (東北大学, 2008).
- [89] 小山田隆行, 博士論文, (東北大学, 2009).

詳しい参考文献については、「安原洋, 物性研究, 第 78 巻 2 号, (2002/5) 194-230」を見られたい。

以下の解説と参考文献は、金子武次郎氏が独自に身近な文献を調査・整理して、みちのく磁性談話会の参加者に配布した資料である。読者に役立つと期待されるので金子氏の了解を得て若干の修正の上、ここに併記しました。

## ビリアル定理

**古典力学：**ランダウ〈1〉とゴールドスタイン〈2〉はいずれも中心力の下での運動（惑星運動）において、エネルギーの正負によって軌道の形が変わるという所謂ケプラー問題を論ずる前にビリアル定理を述べている。定理の一般形は〈1〉：(10-7)式、〈2〉：(III-29)式で与えられる。ランダウは「万有引力下の惑星運動が空間の有限な領域で行われるのは、全エネルギーが負のときだけであるということに対応して定理が成立する (§15)」と記述している。閉じた惑星運動についての古典系の一般論は、原子、分子、固体という有限領域での量子系にも拡張される。

**量子力学：**Schiff〈8〉の記述からは定理の重要性は実感できない。1964年の井上訳にはミスプリントがあるので注意：（誤訳） $n = -2$ 、（正訳） $n = 2$ 。

荒木〈4〉、湯川等〈5〉が述べるビリアル定理の正当性とその限界についての注意事項は教育的である。〈4〉は固有値問題への摂動論を適用する際の限界を指摘し、変分法の有用性を強調している。変分法の適用に際して大切な一般的な事項としてビリアル定理を説明している。「ビリアル定理が成り立つことは $\Psi$ が固有状態であるための必要条件である」、更に「ビリアル定理が成り立つことは状態が固有状態であるための十分条件にならない」と注意している。〈5〉も「定理は散乱状態の場合には無意味である」と注意している。

ポーリング〈7〉（原著：1935年、翻訳：1949年）は水素原子の量子論の章で Coulomb 相互作用をする多粒子系について位置エネルギー、運動エネルギー、全エネルギーの相互関係を導き、この関係は古典力学においても成り立ち、ビリアル定理として知られていると述べている。水素原子についての古典論から得られた結果と対比させているのは、詳しい定理の証明を欠くが、初学者には教育的である。ちなみに〈7〉の原書はそのまえがきで同書を「学生のための初歩的・実用的な量子力学の教科書」と位置づけている。

**統計力学：**テル・ハール〈9〉は「ビリアル」なる技術用語の由来を述べ、その命名者クラジュースによるビリアル定理の証明を紹介している。Fowler〈14〉の記述も〈9〉と同様である。彼がビリアル定理を“the theorem of Clausius”とクラジュースの名を冠して呼んでいるのはいかにも西欧的で面白い。戸田他編〈13〉はビリアル定理を簡単ではあるが古典力学、量子力学両面から導出している。一読に値する。〈10〉～〈12〉ではいずれも例題・問題として定理に関係する話題が与えられている。



**分子：** 数十年前の固体論についての標準的教科書であった Slater〈20〉(初版)では、ビリアル定理は水素分子の章には登場しない。力学的、化学的、熱的性質の章で簡単に触れている。Slater〈21〉(第2版)と〈18〉では水素分子のハイトラー・ロンドン近似法、分子軌道近似法を論ずる直前の章で、分子に関する一般的定理としてビリアル定理が取り扱つかわれ、定理の証明と  $\text{H}_2$  イオンのへの適用について詳しい記述が見られる。そこでは定理の重要性が十分配慮されている。Slater は 30 代前半で “The Virial and Molecular Structure” 〈22〉と題する論文を書いている。

藤永〈24〉の水素分子についての章には、ついぞ物理の教科書では見かけたことのない記述があり、眼を覚まされる。これはビリアル定理を指針とした理論化学の展開であって、一読に値する。なお、Landau〈42〉では 2 原子分子の章で分子軌道法のみ書かれている。ハイトラー・ロンドン近似法は登場しない。これは Landau の見識であろう。

**固体：** わが国の近年の固体論の教科書には珍しく金森他〈17〉ではビリアル定理が記述されている。「固体の安定化はポテンシャルエネルギーの低下によるものであり、運動エネルギーは増加する。この一般的な結論は、イオン結合でも金属結合でも成り立つことに注意する必要がある」と述べられている。ただし、運動エネルギーの増加する原因についての説明には問題があるそうである。

50 年前に永宮〈15〉によって書かれた教科書には定理の証明が丁寧に書かれている。この近代物理学全書は当時わが国で利用可能であった物理学についての唯一の系統的出版物である。その物性論の部分(2)には広根と宮原が強磁性理論について、芳田奎が強磁性の実験についてそれぞれ執筆している。広根と宮原の執筆した章には、わが国の磁性についての教科書では唯一ハイゼンベルクの磁性理論が詳しく述べられている。この歴史的磁性理論、ハイゼンベルク理論を知りたい若手研究者には格好の教科書である。この理論が現時点で妥当であるか否かを別にすれば、彼の“古典的”論文からは当時の発想の独創性が身近に感じられる。

Jones and March〈23〉は少々高級な教科書である。ビリアル定理は登場するが、読者は既に定理を知っているものと想定している。

戸田〈25〉は古典力学、量子力学の双方でビリアル定理を導出し、原子、分子、気体、固体、原子核にわたるその応用を論じている。そこでは水素分子についてのハイトラー・ロンドンの計算結果が  $\text{K.E.} = 27.063 \text{ eV}$ ,  $\text{P.E.} = -57.270 \text{ eV}$  となってビリアル定理  $\text{K.E.} = -1/2 \text{ P.E.}$  に反していると批判している。他方、犬井による分子軌道  $\{\varphi_i\}$  を借用して計算すれば  $\text{K.E.} \approx 1.15 \text{ a.u.}$ ,  $\text{P.E.} \approx -2.31 \text{ a.u.}$  となっていてビリアル定理が充たされると述べている。定理が充たされていれば計算結果は正しいといえるのか否かについては言及されていない。この論文は 1943 年(昭和 18 年 9 月: 太平洋戦争の最中)に執筆されて当時の文部省に提出されたものである。敗戦後の 1948 年(昭和 23 年)になってようやく岩波から出版された。昭和 18 年は既に戦局がただならぬ状況になっていた。灯火管制

が敷かれ、食料も非常に不足した時代であった。今では想像もつかない厳しい戦時下での研究に頭の下がる思いがした。60 年以上も経た現在も戸田の論文の意義は失われていない。

## フント 則

フント 則は 1925 年に原子スペクトルの分光実験からフントによって見出された経験則である。フント 則によれば

**第 1 則：** 不完全殻における電子のスピンの配置は合成スピンの大きさ  $S$  を最大ならしめるものが最も安定である。

**第 2 則：** 第 1 則で規定されるスピン配置とパウリの原理の許す範囲内で、合成軌道角運動量の大きさ  $L$  を最大にならしめる軌道配置が最も安定である。

フント 則は磁性についての最も基本的な規則の一つである。驚くべきことに、80 年以上前に見出されたこれらの経験則の起因については、交換エネルギーの利得による説明が教科書を通じて遍く流布されてきたが、十分に正確な解釈はなされていなかったのである。本郷研太氏が 2005 年の「みちのく磁性談話会」において「フント 則の起源について」と題して行なった講演においてフント 則の伝統的説明は間違えであるという話は出席者に衝撃を与えた。

まず、代表的な科学辞典〈26〉～〈29〉の記述を調べてみよう。

**物性科学事典**〈26〉：第一規則の本質は電子間の反発であり、並行スピンの電子が多いほど交換相互作用の分だけ電子間反発が小さくなるので、スピン多重度の大きい状態が安定になる。… 一方、第二規則には、このような明確な説明はない。

**物理学辞典**〈27〉：厳密な理論にはなじまないが、スピン多重度に関する規則については定性的解釈が可能である。すなわち、スピンの大きい準位では電子のスピンの方向が比較的そろっているため、パウリの原理により電子同士が接近して存在する確率が小さくなり、更にこのことにより全電子が核に接近することになるので、クーロン力の位置エネルギーが低下すると考えるのである。 $L$  が大きい場合エネルギーが低くなることについてもスピンの場合のように定性的説明があることにはあるが、それほど明快な説明ではないので取り上げないことにする。

**物理学大辞典**〈28〉、**理化学辞典**〈29〉：パウリの原理によって電子が離れ電子間クーロンエネルギーが低下することを主要な原因としている点では〈26〉の立場と同じである。

〈27〉の下線部分に注意！ 他書に見られない説明である。

磁性についての単行本ではフント 則はどのように説明されているか気になるところである。文献〈30〉～〈40〉を調べてみよう。永宮スクールの著書が多いことはうなずけるが、

それぞれの説明にニュアンスの違いが見られる。久保〈34〉、安達〈36〉、太田〈38〉には特に規則についての説明はない。Landau・Lifshitz〈42〉、Messiah〈43〉はともに脚注でフント則の伝統的解釈を述べている。〈27〉を除く上記の文献におけるフント則についての説明の源はSlater〈45〉の論文<sup>†</sup>であると思われる。彼の論文(Phys. Rev. **34** (1929), 1293)のAbstractには、

“In part 1 Hund’s scheme for multiplet classification is derived directly from theory.”  
とある。Slater〈20〉の付録15「The energies of atomic multiplets」は次のように述べている。

**要点1：** 多重項の種々の準位の分離だけを問題にするならば、量  $\langle i|f|i\rangle$  を必要としない。というのも、これは多重項の重心の位置だけを変えて準位の分離を変えないからである。ここで  $\langle i|f|i\rangle$  は1電子演算子の期待値で、運動エネルギーと原子核電子間クーロン引力エネルギーの和である。

**要点2：** 最高スピン多重度を持つ多重項では、出来るだけ多くのスピンの互いに平行となり、従ってパウリの排他原理は軌道波動関数が異なることを要求するので、電荷分布は互いに隔離される。その結果、電子間に斥力を及ぼすクーロン静電相互作用は最小化されて低エネルギーに導く。

上記の種々の文献にある説明は、要点2に基づくものであり、要点1には特に言及していない。唯一〈27〉のみが定性的であるが要点1に対して問題を提起している。

ポーリング〈46〉はまずSlater理論を取り上げている。〈46〉の9章「Many-electron atoms」の30節「Slater’s treatment of complex atoms」では、Slater理論が16頁にわたって引用されている。そこではフントの規則はSlater理論から説明されると述べられている。Slater理論は、もしもなされた近似が正しいならば、炭素原子やシリコン原子等の  $p^2$  配置の基底状態 ( $^3P$ ) と第一励起状態 ( $^1D$ ) の間のエネルギー差  $\Delta E_1$  と第一励起状態 ( $^1D$ ) と第二励起状態 ( $^1S$ ) の間のエネルギー差  $\Delta E_2$  の比、 $\Delta E_1 : \Delta E_2$  は 2 : 3 であることを示している。これは動径積分を評価しないで得た結論である、と〈46〉は述べている。

要点2は要点1の前提から、多重項間のエネルギー差を電子間クーロン斥力エネルギーの期待値に起因させた結果である。しかし、ポーリングは「30節の一般論、即ちSlaterの結論は本質的には摂動計算であり、高度の正確さを期待することはできない」と批判している。そして31節「Variation treatments for simple atoms」に続けている。しかしなが

<sup>†</sup> 〈45〉は1929年、Slater 29歳の時の仕事である。この論文は初めて「スレーター行列式」を導入した論文としても知られている。その当時の彼の活躍はめざましい。磁性研究者にとってスレーターは、スレーター・ポーリング曲線を通じて馴染み深い。彼は生涯バンド磁性に徹した。他方、高圧磁性研究者にはベーテ・スレーター曲線（交換積分—原子間距離曲線）が馴染み深い。スレーターの論文“Atomic shielding constant” (Phys. Rev. **36** (1930), 57) に対しては多少違和感がある。Slaterは多くの数値計算を自ら実行している。当時の手回しタイガー計算機では  $\sqrt{10}$  を求めるにもかなりの時間がかかった。三角関数、対数、指数関数の計算には数表を用いるしかなかった。簡単な数値計算にも今では想像もつかない膨大な時間、労力を要した。それは気の遠くなるような作業だったと思われる。

ら、彼の議論は Hartree 近似までで Hartree-Fock 近似には及んでいない。これが約 70 年以上前の 1935 年のポーリングによる「量子力学序論」に述べられている内容である。

朝永〈47〉も慎重である。〈47〉にはフント則という用語は登場しないが、第一近似ではと断った上で Slater と同様な説明をしている。Heisenberg の強磁性理論への評価については現在では問題があるにしても、〈47〉の §84「Pauli の禁制原理の導入」の記述は秀逸である。朝永の名著、量子力学 I, II に続く待望の一巻である〈47〉は朝永ファンにはたまらない。

以上で本郷君らの仕事〈48〉の紹介のための準備が整った。フント則の起源は何か？答えは「フント則の交換エネルギーによる解釈は誤りである。… スピン多重度状態の安定性は、運動エネルギーはもちろん電子間斥力エネルギーをも増加させる代償として得られる原子核電子間クーロン引力エネルギーの低下に起因する」である。詳しくは〈48〉を見てほしい。そこでは金属強磁性の発現機構も言及されている。

金属材料研究所はわが国の磁性研究のメッカと言われてきた。本多光太郎先生の実験的研究成果の偉大さは言うまでもない。今その歴史に新しい一ページを川添グループが加えた。コンピューター恐るべしである。計算物質科学の発展には目を見張るものがある。

その昔、パイエルの 蚤里領婿厦 (1955 年刊、BCS 理論の 2 年前：訳本は 1964 年刊) 中の超伝導についての章を初めて読んだときを思い出した。それは BCS 理論の出発点となったいわゆるフレイリッヒ・モデルの紹介である。その自然に対する鋭い直感と深い洞察力に基づく創造的発想には強い印象を受けた。50 余年前、若手夏の学校で朝永先生は「山に登るのにはいろいろな登り道がある」と譬えて、科学研究の進め方、あり方を説明された。「自然の深遠さ」を教えていただいたと理解している。自然への畏敬を失ったとき科学は死ぬ。近年、文部科学省が先頭に立って、そして研究者も、学会も、自然への畏敬をないがしろにする風潮が強すぎる感じがする。

## 参考文献：ビリアル定理

- 〈1〉 ランダウ・リフシッツ 著, 広重徹, 水戸巖 訳, 「力学」, (東京図書) 26 頁.
- 〈2〉 ゴールドスタイン 著, 野間進, 瀬川富士 訳, 「古典力学」, (吉岡書店) 81 頁.
- 〈3〉 伏見康治, 「現代物理学を学ぶための古典力学」, (岩波書店, 1964) 68 頁.
- 〈4〉 荒木源太郎, 「量子力学」, (培風館 1961) 312 頁.
- 〈5〉 湯川秀樹, 豊田利幸編, 岩波講座現代物理学の基礎「量子力学 (I)」, (岩波書店, 1978) 213 頁.
- 〈6〉 小谷正雄, 梅沢博臣編, 「大学演習 量子力学」, (裳華房, 1959) 127 頁.

- 〈7〉 L. Pauling and E. B. Wilson, *Introduction to quantum mechanics: with applications to chemistry*, (McGraw-Hill, 1935); ポーリング・ウイルソン 共著, 桂井富之助 他共訳, 「量子力学序論 — 及びその化学への応用」, (白水社, 1949) 168 頁.
- 〈8〉 L. I. Schiff, *Quantum mechanics*, 3rd ed. (MacGraw-Hill, 1968) p.180.
- 〈9〉 テル・ハール 著, 田中友安, 池田和義 訳, 「熱統計学 (I) — 物性の統計的な調べ方」 (みすず書房, 1960) 8 頁
- 〈10〉 ランダウ・リフシッツ 著, 小林秋男 他 訳, 「統計物理学」, 第 3 版 (上), (岩波書店, 1980) 119 頁.
- 〈11〉 久保亮五 編, 「大学演習 熱学・統計力学」, (裳華房, 1998) 270 ページ他.
- 〈12〉 中村伝, 「統計力学」, (岩波全書, 1967) 75 頁.
- 〈13〉 戸田盛和, 久保亮五編, 岩波講座現代物理学の基礎 6 「統計物理学」, (岩波書店, 1972) 14 頁.
- 〈14〉 R. H. Fowler, *Statistical mechanics*, 2nd ed. (Cambridge University Press, 1936) p.286.
- 〈15〉 永宮健夫編, 近代物理学全書「固体論 (2) 固体の電子論」, (共立出版, 1953) 41 頁.
- 〈16〉 森田章, “第 2 章 固体の凝集機構”, 小谷正雄 他, 物性物理学講座「化学物理 I」, (共立出版, 1958) 220 頁.
- 〈17〉 金森順次郎, 米沢富美子, 川村清, 寺倉清之, 「固体 — 構造と物性」, (岩波書店, 1994) 69 頁.
- 〈18〉 J. C. Slater, *Quantum theory of molecules and solids, Vol. 1 — Electronic structure of molecules*, (McGraw-Hill, 1963) p.29 and p.254.
- 〈19〉 J. C. Slater, *Quantum theory of molecules and solids, Vol. 3 — Insulators, semi-conductors and metals*, (McGraw-Hill, 1967) p.349.
- 〈20〉 J. C. Slater, *Quantum theory of matter*, 1st ed. (McGraw-Hill, 1951); J. C. スレーター 著, 大森恭輔, 竹田宏, 中村伝 訳, 共立全書「物質の量子理論 II」, (共立出版, 1957) 394 頁.
- 〈21〉 J. C. Slater, *Quantum theory of matter*, 2nd ed. (McGraw-Hill, 1968) p.410.
- 〈22〉 J. C. Slater, “The Virial and Molecular Structure”, *J. Chem. Phys.* **1** (1933), 687.
- 〈23〉 W. Jones and N. H. March, *Theoretical solid state physics, Vol. 1 — Perfect lattices in equilibrium*, (Wiley-Interscience, 1973) p.230, 287, 648.
- 〈24〉 藤永茂, 「入門分子軌道法」, (講談社サイエンティフィック, 1990) 42 頁, 90 頁.
- 〈25〉 戸田盛和, “ヴィリアル定理に就いて”, 山内恭彦, 落合麒一郎 編著, 「最近物理学の諸問題 — 寺澤寛一博士還暦記念」, (岩波書店, 1948) 93 頁.

## 参考文献：フント 則

- 〈26〉 東京大学物性研究所 編, 「物性科学事典」, (東京書籍, 1996) 869 頁.
- 〈27〉 物理学辞典編集委員会 編, 「物理学辞典」, (培風館, 2005) 2103 頁.
- 〈28〉 物理学大辞典編集委員会 編, 「物理学大辞典」, (丸善, 1999) 2107 頁.

- 〈29〉 長倉三郎 他 編集, 「岩波理化学辞典」, (岩波書店, 1998) 746 頁.
- 〈30〉 永宮健夫, 「磁性の理論」, (吉岡書店, 1992) 26 頁.
- 〈31〉 芳田奎, 「磁性」, (岩波書店, 1991) 6 頁.
- 〈32〉 金森順次郎, 新物理学シリーズ 7 「磁性」, (培風館, 1969) 22 頁.
- 〈33〉 望月和子, 鈴木直 著, 「固体の電子状態と磁性」, (大学教育出版, 2003) 8 頁.
- 〈34〉 久保亮五, 岩波講座現代物理学「磁性」, (岩波書店, 1959) 25 頁.
- 〈35〉 永宮健夫, 久保亮五, 「固体物理学」, (岩波書店, 1961) 384 頁.
- 〈36〉 安達健五, 「化合物磁性 — 局在スピン系」, (裳華房, 1996) 102 頁.
- 〈37〉 永宮健夫, 久保亮五, 小幡行雄, 芳田奎, 近藤聰信, 物性物理学講座 第 6 巻「物質の磁性」, (共立出版, 1958).
- 〈38〉 太田恵造, 共立全書「磁気工学の基礎 I — 磁気の物理」, (共立出版, 1973) 104 頁.
- 〈39〉 松田博嗣, “第一章 素材としての原子の概観”, 松原武生 編, 岩波講座現代物理学の基礎 6 「物性 I — 物質の構造と性質」, (岩波書店, 1978) , 32 頁.
- 〈40〉 近角聡信, 「強磁性体の物理 (上)」, (裳華房, 1962).
- 〈41〉 W. A. Harrison, *Electronic structure and the properties of solids — the physics of the chemical bond*, (W H Freeman & Co, 1980) p.26.
- 〈42〉 L.D. Landau and E.M. Lifshitz, *Quantum mechanics — non-relativistic theory*, 3rd ed. translated from the Russian by J. B. Sykes and J. S. Bell, (Pergamon Press, 1977) p.226.
- 〈43〉 A. Messiah, *Quantum mechanics* translated from the French by G.M. Temmer (North-Holland, 1961) p.701.
- 〈44〉 J. C. Slater, *Quantum theory of matter*, 1st ed. (McGraw-Hill, 1951); J. C. スレーター 著, 大森恭輔, 竹田宏, 中村伝 訳, 共立全書「物質の量子理論 I」, (共立出版, 1956) 285 頁.
- 〈45〉 J. C. Slater, “The Theory of Complex Spectra”, *Phys. Rev.* **34** (1929), 1293.
- 〈46〉 L. Pauling and E. B. Wilson, *Introduction to quantum mechanics: with applications to chemistry*, (McGraw-Hill, 1935); ポーリング・ウイルソン 共著, 桂井富之助 他 共訳, 「量子力学序論 — 及びその化学への応用」, (白水社, 1949) 276 頁.
- 〈47〉 朝永振一郎 著, 亀淵迪 他 編, 「角運動量とスピン — 『量子力学』補巻」, (みすず書房, 1989) 64~100 頁.
- 〈48〉 本郷研太, 小山田隆行, 川添良幸, 安原洋, 「フント則の起源は何か?」 *日本物理学会誌*, 第 60 巻 10 号, (2005), 799-803.

(金子武次郎 記)

## あとがき 安原 洋

1998(平成10年)年頃新潟大学理学部物理学科にセミナーに行った折、家富洋氏から「びっくりしましたよ、フント則は交換エネルギーの利得のせいではないと書いてある Nature の論文には」と話しかけられたのが、この原稿を書く契機となりました。私は東北大学旧教養部および理学部在籍中「金属密度領域における電子液体の相関の様相」について一貫した研究を続けました。物性論における最初の多体問題、高密度領域で有効な電子液体の RPA 理論が展開された 1950 年代以来、非常に困難な課題として専門家には認識されてきた「現実的な金属密度領域で有効な電子液体の理論」を、東京大学物性研究所の高田康民氏とともに、日本人二人で殆んど解明したと密かに自負していました。磁性については数多の研究者がわが国で活躍していてとても割り込むところではないと初めから避けていました。しかし、どういう訳かフント則の解釈はとても気がかりでした。それで理学部での私の最後の大学院生、石垣芳夫君の修士論文のテーマとしてフント経験則の解釈についての化学者の研究を徹底的に調査してまとめる仕事を選定しました。石垣君も標準的教科書とは異なる正しい解釈であるということで、意欲をもって取り組んでくれました。2001 年(平成13年3月)に大学院理学研究科に提出された彼の修士論文「フント則の解釈について」は幸運なことに、私が停年後川添研究室の研究教育支援者となってから接した大学院生、本郷研太、丸山洋平、小山田隆行 3 君の博士論文研究に際して大いに役立つことになりました。大学院工学研究科に提出された 3 君の博士論文の題目はそれぞれ「第一原理量子モンテカルロ法による原子・分子・クラスター系の高精度エネルギー計算」(2005 年 3 月)、「高精度計算による分子系のフント経験則の正しい解釈」(2008 年 3 月)、「ビリアル定理を遵守した高精度第一原理計算によるフント第一、第二則の統一的解釈」(2009 年 3 月)です。本原稿、「フント経験則の解釈」の序章「シュレーディンガー方程式の定常状態解についての必要条件、ヴィリアル定理の物理的意義」の内容は 3 君の博士論文研究に際して常日頃 3 君と討論を重ねている過程で以前から感じていた固体電子論における数々の誤信についての批判をはっきりした形に表現・整理することが可能になったものなのです。長年に渡る 3 君との日常の討論がなければ「交換・相関に対するヴィリアル定理の支配性」という概念には到達しなかったと思います。というわけで本稿は 3 君との共著にしました。多くの人々に遍く知られているけれどもその現象の物理的意味合いを深く掘り下げて将来の研究発展に有益な一つ概念を確立することを *serendipity* と呼ぶならば、フント経験則の正しい解釈は正にそれに該当するといえるでしょう。図らずも停年後フント経験則の解釈に深く関わるようになったのは私が、戦前の海軍技術研究所の航空廠に勤務していたある元海軍大尉から譲り受けて、フントの著書を所有していた因縁でしょうか？